

不锈钢埋地管线点腐蚀情况分析

李建强

石油化工工程质量监督总站天津监督站 天津 300271

摘要: 石油化工装置中奥氏体不锈钢由于其良好的物理、化学性能和良好的耐腐蚀性能用量很大,但是在沿海地区由于空气和土壤中存在大量的可腐蚀物,尤其是氯离子点腐蚀的影响,近年来造成了多起案例,尤其是许多装置在投产之前试压时就发生了泄露事故,本文选取笔者亲历的一起不锈钢埋地管线点腐蚀造成泄漏案例对石油化工装置304不锈钢埋地管线点腐蚀情况进行分析。

关键词: 304不锈钢;点腐蚀;腐蚀电池

1 背景介绍

某临海石油化工项目全厂给排水管网生活给水管线采用直缝电阻焊不锈钢管,管线材质A358 Gr.304 SCH10S, DN800和DN200两种规格,所有焊缝采取钨极氩弧焊(GTAW)打底、手工电弧焊(SMAW)填充盖面,按比例无损检测及100%煤油渗漏检测合格后回填,因临近冬季于焊接完成后约5个月进行水压试验。水压试验时将DN800管线和DN200管线串联进行,设计压力0.9MPa,试验压力1.35MPa,试压用水为今后投用后的正式生活用水,升压后发现9处漏点。均为内小外大孔状,均出现在水平管子底部的焊缝两侧。

问题发生后,建设单位委托某检验机构对DN200管线截取三段有泄漏孔的管段进行分析,包括焊缝金属金相检验、母材和焊缝热影响区硬度检验、外表的宏观检验、母材和焊缝化学成分分析、焊缝金属力学性能试验、能谱检测等。宏观检验发现不锈钢管段的泄漏部位位于焊缝和热影响区处,均为局部腐蚀穿孔泄漏。腐蚀坑位于管段6点钟方位,起源于内壁,由内向外扩展,最终导致穿孔泄漏。化学成分检测、硬度检测、力学性能检测均符合标准要求。腐蚀坑底部的能谱检测发现存在Cl、S等腐蚀性元素。

综合上述分析,该不锈钢管线泄漏为典型的点腐蚀泄漏。腐蚀坑起源于内壁热影响区附近,管道焊接组装后,外部潮湿空气(或水)在管道内部凝液,聚集在底部(6点钟方位),加之海边空气中盐雾浓度较大,特别是Cl⁻容易在凝液中聚集浓缩。Cl⁻会破坏不锈钢表面的钝化膜,形成局部的点腐蚀,一旦不锈钢表面的钝化膜被破坏,就会形成局部大阴极、小阳极环境,进一步加剧腐蚀,最终导致管线的穿孔泄漏。项目不锈钢埋地管线泄漏的主要原因为氯离子的点腐蚀。

此事虽已有了结论,部分施工现场人员仍心存疑

虑,对后续项目地上部分的建设产生了一定的消极影响,笔者对此进行了进一步的分析阐述。

2 点腐蚀的机理

2.1 点腐蚀的定义

点腐蚀是一种集中发生在某些点处并向金属内部发展的孔、坑状腐蚀。

腐蚀孔的深度最大值与平均金属腐蚀深度之比称为点蚀系数,用于评定点腐蚀的严重程度。

点腐蚀的隐蔽性极强,破坏性极大,这种腐蚀形式,由于难以预测和检测,往往造成金属穿孔引起容器、管道、锅炉等设施的损坏,而且常常诱发其它形式的局部腐蚀,如应力腐蚀、腐蚀疲劳等,导致突发的灾难性事故。

点腐蚀局一般限于一个点或很小的区域,腐蚀坑优先沿重力方向向下发展直至最终穿孔,极有可能在蚀坑的前部位置诱发出腐蚀速度比点腐蚀更快的应力腐蚀类裂纹。

2.2 奥氏体不锈钢点腐蚀产生的机理

各种金属表面,尤其是不锈钢金属的电化学的不均匀性是导致点蚀发生的重要原因之一。金属材料的表面层或钝化膜层等常显露出某些缺陷或薄弱环节(如夹杂物、晶界、位错等缺陷处),这些地方容易形成点腐蚀的起始核心。金属层表面长期存在含有某些活化阴离子(特别是氯离子)的溶液,只要腐蚀电位达到或超过点蚀电位(或称击穿电位),就能产生点腐蚀。一般认为不锈钢的钝化膜在溶液中处于溶解以及可再度形成的动态平衡状态,而溶液中的活化阴离子会破坏这种平衡,导致金属的局部表面形成微小蚀点,并发展为点蚀源。例如不锈钢表面的硫化物夹杂物的溶解,钢的新鲜表面暴露出来,就会形成点蚀源。

氯离子在点蚀过程中主要是两方面的影响:一是带

有氧化膜(钝化膜)的金属与氯离子接触,氯离子首先吸附在金属表面膜的薄弱处,如夹杂物、晶界、焊接缺陷或膜破裂处,由于氯离子半径较小易于穿过表面膜,使表面膜局部破坏发生点蚀;二是氯离子与氧竞争吸附,取代氧而破坏表面膜。有研究表明,只有在介质中阳极电位达到或超过某一临界值,一般就是我们所说的孔蚀点位,或也可以叫破裂电位,点腐蚀才能发生;这一电位略低于过钝电位,随着溶液中氯离子等活性阴离子浓度增加,孔蚀电位向较负方向移动,就表明金属发生孔蚀的倾向增大。点蚀机理就是金属表面钝化膜首先局部被击穿,形成一个电解槽。小孔内小面积的阳极(相对于未被击穿的大面积金属钝化的阴极)迅速发生腐蚀,而且通过自身发展或催化过程不断向内向深处挺进。

2.3 点腐蚀的发展

点腐蚀的发展是在闭塞区内的自身催化过程。在有一定闭塞性的蚀孔内,溶解的金属离子越来越多浓度不断增加,为了保持电荷平衡,类似于氯离子的活性离子不断迁移过来,最终又导致活性离子氯离子越来越多,聚集于此。高浓度的金属氯化物水解又进一步产生 H^+ ,进而造成蚀孔内的强酸性环境,进一步加速蚀孔内金属的溶解和溶液氯离子浓度的增高和酸化。此时蚀孔内壁构成腐蚀原电池的阳极,处于活化状态,蚀孔外部的金属构成阴极,表面仍呈钝态,形成了大阴极/小阳极的钝化-活化电池,该电池两个电极反应的产物堆积在了孔口,形成了由于金属产物封闭效应而建立的闭塞电池(氧浓差电池),随着反应的进行,损失金属越多,蚀孔越深,腐蚀产物也越多,封闭程度越大,孔口、孔底处氧浓差愈益增大,腐蚀速度也就越来越快,使点蚀急速发展,所以闭塞电池的特点就是腐蚀本身促进了腐蚀的加速。

自催化过程指不仅闭塞电池本身加剧了蚀孔的发展,而且在活性阴离子和其他去极化剂的共同作用下发生一系列的物理、化学和电化学变化,急剧加速了蚀孔的发展。

由此造成常见到的点蚀缺陷,在腐蚀开始发生的一侧蚀孔直径较小,而管壁的另一侧蚀孔直径大,也就为起初时确定点蚀发生的起始位置造成误判。

2.4 点腐蚀的影响因素

(1) 依靠钝化膜来抵挡电化学腐蚀的材料,如铝及铝合金、钛及钛合金、不锈钢等其表面钝化膜是否完整及其抵御各种卤素活性离子的能力就成为关键,因此,钝化膜上的缺陷就是点腐蚀的高发区域。

(2) 点腐蚀和缝隙腐蚀大多与卤素化物和次氯酸盐有关,其中尤其是氧化性金属盐,如铜、铁等的卤化

物,因为这些金属盐本身具有氧化性,即使在缺氧的条件下也具有很强的侵蚀性。

(3) 卤化物浓度增加(或蒸发、浓缩)、低PH(酸性强)、升高温度等就每一因素而言,在一定范围内都可能对点腐蚀有促进作用。

(4) 统计表明,点腐蚀大多发生在 $60^{\circ}C$ 以下。这可能是升高温度会使氧在介质中的溶解度下降,降低了 Cl^- 的点蚀倾向;

(5) 点腐蚀通常与介质停留、浓缩和蒸发等过程有关;反之,保持介质较大的流动性、避免结垢、沉积、气液两相交替和液体介质长时间停留,可大大降低点蚀风险。

(6) 金属材料因素的影响

对于不锈钢等铁基合金:镍、铬、钼、钒、硅等为有益元素;锰、钛、硫、铌等是有害元素,硼、碳、铜等的影响视在钢中的状态而定。

一般来说,冷加工使得金属表面产生冷作硬化时,会导致耐点腐蚀能力下降,金属表面光洁度的提高,其耐点蚀能力会增强。

综上所述,点腐蚀是环境因素、材料因素共同作用的结果。

3 现场问题分析

3.1 哪些材料易发生点腐蚀

点蚀是一种集中发生在金属上某些点处并向金属内部发展的孔、坑状腐蚀。

不锈钢、铝及铝合金、钛及钛合金以及表面有阴极性镀层的金属都易发生点蚀。环境中许多介质都有可能引起金属材料的点腐蚀,尤其是含有 Cl^- 的溶液。这也是为什么对于不锈钢制的压力容器、压力管道试压用水严格限制氯离子含量的原因。如GB/T 20801.5-2020《压力管道规范 工业管道》(第5部分 检验与试验)第9.1.3条规定“当对奥氏体不锈钢管道或对连有奥氏体不锈钢组部件或容器的管道进行试验时,水中氯离子含量不得超过 $50mg/L$ 。”因为氯离子浓度越高,点腐蚀发生的可能性也就越大,而且其发展的速度也就越快。其他卤素族离子也有类似的影响。

3.2 点腐蚀的发生与焊接的关系

由于奥氏体不锈钢物理和化学性能良好,尤其是其耐腐蚀性,所以还是大量被采用,奥氏体不锈钢的焊接是石油化工工程中的重点和难点,如果把控不好容易出现耐腐蚀性能变差等问题。

当事故发生时,许多不了解点蚀情况的人员首先认为是焊接工序出了问题,通过查阅资料及调取焊接时的

影像资料确认焊接是按照焊接工艺执行的，施工单位认真统计了每一道焊缝的施焊人员、焊接日期、无损检测、试压时的上水时间、缺陷发现的时间等情况，未发现问题。但是焊接本身必定会对不锈钢表面造成影响，如产生沟槽、飞溅、电弧擦伤等破坏表面钝化层的情况，尤其管内壁的缺陷不易发现，焊缝的酸洗钝化也仅限于外壁一侧，这些细微的缺陷恰恰会是点腐蚀发生的起源位置。

至于为什么点腐蚀都发生在水平管线下侧的6点钟方向，作者认为是因为管子焊缝必然存在余高，这个余高将凝液挡在了此处不再流动，造成氯离子的聚集，浓度升高再叠加上述可能出现的缺陷，使得点腐蚀大都发生在了焊缝两侧，从现场实物也可看出来，6点钟方向的焊缝两侧存在大片的铁锈颜色的水渍印记。

对于不锈钢来说在某些温度下进行热处理，能够生成各种沉淀相，必定会增加点腐蚀的倾向，不锈钢焊缝处容易发生点蚀也与此有一定的关系。但是大多奥氏体不锈钢其交货状态是经1150℃左右的固溶处理，经此处理后具有较好的耐蚀性能。这也是石油化工装置中规定奥氏体不锈钢的交货状态至少应该是固溶处理的原因之一。

总之焊接本身产生的缺陷和焊接后金属的显微组织对其点蚀敏感性也有较大的影响，也是不争的事实，但不是主因，主因还是其所处环境和介质影响。

3.3 国内外不锈钢和镍基耐蚀合金的点蚀试验的规定：

a) 测试各种奥氏体类不锈钢的点蚀临界温度和缝隙腐蚀临界温度工程实践中常采用6%FeCl₃溶液。

b) 国外常用的试验方法有A923C法（DSS CPT）和ASTM G48Z中规定的A法（CPT）、B法（CCT）、C法（CPT）、D法（CCT）和。这些试验溶液大致相同，但试样的处理、PH值的调节、试验时间、试验判据等细节上有差异，对结果判定也有一定的影响。

c) 国内点腐蚀方面的标准规范也在逐渐完善，如GB/T 18590、GB/T 17897等。尤其是GB/T 17897-2016从试样的制备、试验的方法、所用试验设备和仪器、试验的步骤、试验结果判定、报告出具等方面均做出了规定。

3.4 点腐蚀防止措施

提高材料耐点腐蚀性的重要措施之一是在金属材料中添加恰当的合金元素（例如在不锈钢材料中添加Mo元素），采取酸洗钝化处理以及适当类型的热处理，降低金属材料中的夹杂物含量电化学保护对防止点蚀和缝隙腐蚀都有效。另外采用合适的耐点腐蚀的金属材料也是防止点腐蚀的有效措施。

起初，有的人提出采用316材料来代替304材料，但由于本项目建设在海边的填海造地区域，且为埋地管线，空气中盐雾浓度较大，特别是Cl⁻容易在凝液中聚集浓缩，借鉴GB 20801.2-2020《压力管道规范》的叙述，通常用点蚀指数PRE来作为奥氏体不锈钢的相对耐点蚀的能力的衡量指标：

$$PRE = Cr + 3.3Mo + 16N + 1.65W$$

其中304不锈钢点蚀指数为18，316的点蚀指数为22.6，经验表明，耐海水点腐蚀用奥氏体不锈钢的点蚀指数PRE应不低于32，所以说采用316材料也不保险。

本文前述的案例为埋地管线，现在沿海地区的石化项目，包括LNG项目由于紧邻海边，或是已经伸向海里，空气中盐雾浓度之大可以想象，所以对于地上露天不锈钢管线越来越多采取进行外部防腐的形式，对于不锈钢管进行轻度喷砂处理，控制清洗剂和稀释剂中的氯离子含量（根据ASTM D808标准的要求涂料中氯离子的含量应低于200ppm），再涂刷两层环氧酚醛漆，对于防止地上不锈钢管线耐环境腐蚀，包括点蚀的能力有极大的提高。

结论

对于埋地管线，尤其是沿海地区的海洋环境气候下，由于大气及地下不可预知的影响因素众多，采用不锈钢材料管线做埋地管线应该慎重考虑。

参考文献

- [1]田永奎.金属腐蚀与防护.太原机械学院出版社,1992.
- [2]GB/T 20801.2-2020《压力管道规范 工业管道 第2部分:材料》；国家市场监督管理总局等；2020.11.19.
- [3]GB/T 17897-2016《金属和合金的腐蚀 不锈钢三氯化铁点蚀试验方法》；中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局等；2016-02-24.