

Q235B 钢含硫污水罐的腐蚀开裂失效分析

黄亮¹, 刘智勇¹, 杜翠薇¹, 刘然克¹, 王博², 李月强³, 李晓刚¹

(1. 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083; 2. 中国石油化工股份有限公司 石家庄炼化分公司, 石家庄 050000; 3. 中科京驰(北京)科技有限公司, 北京 100083)

摘要: 目的 对某炼油厂原料水罐 Q235B 钢腐蚀开裂失效原因进行分析。方法 采用宏观形貌、金相组织和断口观察以及成分分析和力学性能测定等手段, 分析 Q235B 钢腐蚀开裂失效的宏观和微观行为。结果 Q235B 钢在污水罐罐顶形成的湿硫化氢环境中发生沿晶型应力腐蚀开裂。腐蚀过程中, 电化学反应产生的氢渗入基体, 导致微裂纹的萌生。腐蚀产物在基体表面积聚, 其自身体积膨胀以及涂层的闭塞作用对基体形成非常大的拉应力。结论 结合应力分析和环境分析, Q235B 钢含硫污水罐的腐蚀开裂失效机制为硫化氢应力腐蚀开裂, 应力来源于氢渗透和腐蚀产物膨胀。

关键词: Q235B; 含硫污水罐; 硫化氢; 应力腐蚀; 开裂

中图分类号: TG172.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)03-0052-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.009

Stress Corrosion Cracking Failure of Q235B Steel Used for Sulfur-containing Waste Water Tank

HUANG Liang¹, LIU Zhi-yong¹, DU Cui-wei¹,
LIU Ran-ke¹, WANG Bo², LI Yue-qiang³, LI Xiao-gang¹

(1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Shijiazhuang Branch of China Petroleum & Chemical Corporation, Shijiazhuang 050000, China;
3. Zhongke Jingchi Technology Ltd, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** Cause for corrosion crack failure of Q235B steel water tank served in a refinery was analyzed. **Methods** The macroscopic and microscopic behaviors of Q235B steel corrosion crack failure were characterized by means of macro-morphology, microstructure, fracture observation, chemical composition analysis and mechanical property analysis. **Results** In the humid atmosphere containing H₂S formed at the top of the water tank, inter-granular stress corrosion cracks occurred for the Q235B steel. During the corrosion, micro-cracks were induced by permeation of the hydrogen generated by electrochemical reactions into the substrate. Meanwhile, the corrosion products accumulated on the surface of the substrate. Extremely large tensile stress was formed as a

收稿日期: 2015-01-05; 修订日期: 2015-02-23

Received: 2015-01-05; Revised: 2015-02-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51131001); 国家自然科学基金(51471034, 51371036)

Fund: Supported by the key project of National Natural Science Foundation of China (51131001) and the National Natural Science Foundation of China (51471034, 51371036)

作者简介: 黄亮(1990—), 男, 江西人, 硕士研究生, 主要从事材料失效分析及腐蚀与防护研究。

Biography: HUANG Liang(1990—), Male, from Jiangxi, Master graduate student, Research focus: the failure analysis of the material, the corrosion and protection.

通讯作者: 刘智勇(1978—), 男, 吉林人, 博士, 副教授, 主要从事材料应力腐蚀研究。

Corresponding author: LIU Zhi-yong(1978—), Male, from Jilin, Ph. D., Associate professor, Research focus: SCC of materials.

result of the combined effect of expansion of corrosion products and occlusion of the coating. **Conclusion** Combining stress analysis and environment analysis, the corrosion cracking failure mechanism of the Q235B steel sulfur-containing waste water tank was stress corrosion cracking induced by H_2S , and the stress was derived from hydrogen permeation and the expansion of the corrosion products.

KEY WORDS: Q235B steel; sulfur-containing waste water tank; H_2S ; SCC; cracking

污水罐汽提装置主要用来处理来自各炼油装置的含硫含氨污水,将污水汽提后达到国家排放标准。污水汽提装置的原料污水罐主要用于将来自各炼油生产装置的含硫含氨污水在脱油脱气后进行沉降分离。原料水罐中含有大量的硫化物和氨,罐体出现泄漏后,会对环境及操作人员造成重大威胁。目前,大部分炼油厂的原料水罐常因焊缝热影响区裂纹而泄漏^[1-3]。某炼油厂原料水罐侧壁发生开裂,开裂部位主要位于母材区,穿过 2 道焊缝,长达 2 m,开裂部位的罐体应力分布情况和水平不详,可能存在因焊接挠曲产生的周向拉应力。开裂的水罐是拱顶罐,其材质为 Q235B,内壁采用防腐涂层防护,罐内介质主要成分为水、硫化物、氨氮、轻质油,pH 在 9.5 ~ 10.0 之间,工作温度为 40 ℃。

本文对原料水罐材料基体的组织、化学成分、力学性能、裂纹和断口的形貌以及腐蚀产物进行分析,并结合材料环境断裂失效理论,分析开裂原因。

1 实验

对原料水罐中发生开裂的部位进行切割取样,观察裂缝宏观形貌,初步确认其裂纹特征。通过对开裂部位的金相组织分析、化学成分分析、夹杂物和力学性能分析,判断开裂水罐的材质性能是否发生劣化,及该材料材质是否合格。通过断口形貌、裂纹扩展、腐蚀产物成分分析等手段研究水罐开裂的性质与原因。其中化学成分分析在国家钢铁材料测试中心检测,金相组织、断口形貌观察采用扫描电子显微镜,材料力学性能分析包括力学性能(金属常温拉伸试验,GB/T 228—2002)和断裂韧性分析(夏比 V 形缺口冲击试验,GB/T 229—2007)。

2 结果与分析

2.1 材质性能分析

裂缝附近粉末的化学成分(以质量分数计)为:C 0.18%,Si 0.19%,Mn 0.40%,P 0.031%,S 0.029%,Cr 0.0093%,Ni 0.0071%,Cu 0.030%。经过与国家

碳素结构钢标准 GB/T 700—1988 对比可知,材料材质在化学成分上为合格的 Q235B。

对原料水罐远离开裂部分及开裂部分附近的基体材质的力学性能进行测试,结果见表 1,其延伸率(δ)、屈服强度(σ_s)、抗拉强度(σ_b)以及 V 形缺口试样夏比冲击吸收功(A_{KV})基本没有变化。由此可以推断出,开裂部位的材质在服役过程中没有发生明显的材质劣化。

表 1 原料水罐材质的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of material for water tank

Position	Coefficient of elongation (δ)/ %	Yield strength (σ_s)/ MPa	Tensile strength (σ_b)/MPa	Impact absorbing energy (A_{KV})/ J
Matrix far from crack	37.3	278	384	25.0
Matrix near crack	37.5	299	377	25.6

在原料水罐远离开裂部位及开裂部位分别切割取样并进行金相显微组织观察,形貌如图 1 所示。可以看出,原料水罐的金相组织为铁素体加少量珠光体,在开裂部位附近还存在微观裂纹,且裂纹沿着晶界发展,裂纹发展末端出现分叉特征。根据裂纹的微观形貌可以判断该裂纹为沿晶型应力腐蚀裂纹^[4-5],同时也可以排除发生晶间腐蚀的可能^[6]。

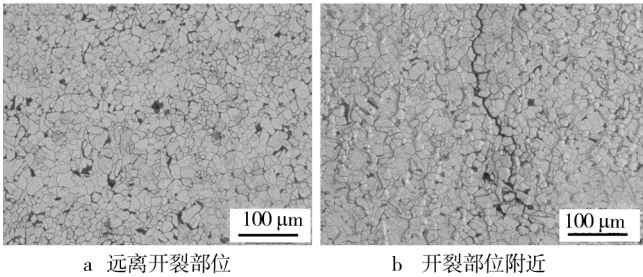


图 1 金相显微组织
Fig.1 Metallographic structure: a) the site far away from the cracks,b) the site near the cracks

2.2 开裂部位分析

原料水罐开裂部分的宏观形貌如图 2 所示,裂纹萌生于水罐内壁,并在垂直方向优先发展,裂纹通过

扩展和聚合形成大裂缝,最终穿透壁厚导致泄漏。同时在裂缝周围还发现大量的未穿透裂纹。裂缝方向与焊缝方向垂直,可以排除焊缝热影响区导致的开裂^[7]。由图 2 还可以看出,裂纹扩展过程中具有分叉结构,这是明显的应力腐蚀裂纹的特征。

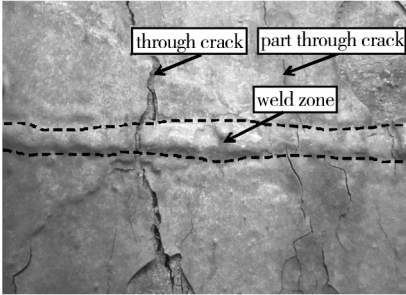


图 2 原料水罐开裂部位的宏观形貌

Fig.2 Macroscopic morphology of the cracking sites on the raw material water tank

裂缝断面的微观形貌有助于判断开裂过程的特征,对分析开裂原因起到关键作用。截取的断面试样经过处理后进行 SEM 观察,其断面微观形貌均一致。图 3a 是其中一个裂缝断面的断口形貌放大图,断口凹凸不平,并且有一部分区域分布着大小不一的小孔洞。对该区域进行再一次放大观察,其结果如图 3b 和图 3c 所示,裂缝断面微观形貌呈现沿晶型应力开裂特征。将视场移至中部,发现有一条沿晶型扩展的二次裂纹,如图 3d 所示。

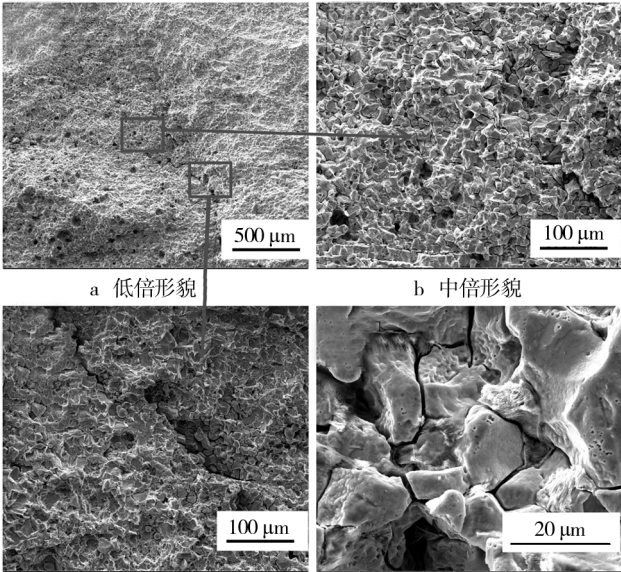
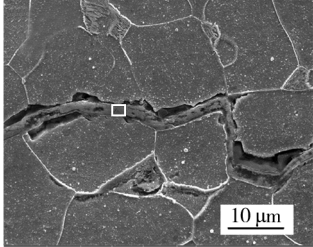


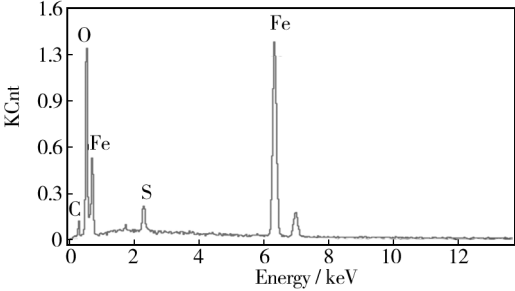
图 3 断口的微观形貌

Fig.3 SEM micro-morphology of the fracture :a) low magnification,b) medium magnification,c) high magnification,d) secondary crack

由于穿透裂纹的断口在环境中存在时间比较长,其表面的腐蚀产物已经不能说明开裂原因,而未穿透裂纹及二次裂纹经打磨后仍能保留开裂腐蚀时的产物。为了能够辅助分析其开裂机制,对二次裂纹部位的腐蚀产物进行成分分析。对图 1b 裂纹中填充的黑色物质进行 EDS 能谱分析,如图 4 所示。腐蚀产物元素成分(以质量分数计)为:C 4.68%,O 19.70%,S 2.57%,Fe 73.05%。



a 腐蚀产物取样点



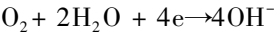
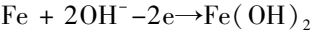
b 能谱图

图 4 未穿透裂纹内部腐蚀产物的 EDS 能谱分析

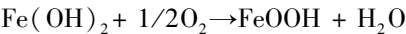
Fig.4 EDS analysis of corrosion products in a partially penetrated crack,a) the sampling site of corrosion products,b) EDS

3 讨论

运行一年后,在污水罐罐顶附着一层约 10 ~ 30 mm 厚的浮垢,比较疏松,易脱落,颜色为暗红色。这是因为罐内污水中含有大量的挥发性硫化物及氨氮,在污水罐罐顶积聚了大量 H₂S、NH₃ 的溶液,最终形成湿硫化氢环境。在涂层失效后,这种环境溶液介质与基体接触,满足了发生电化学腐蚀的条件,并发生铁的阳极溶解。其机理如下:

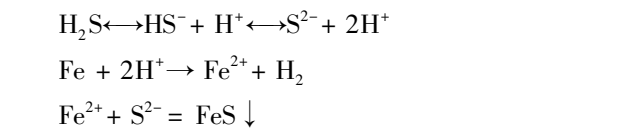
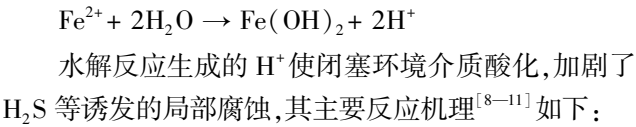


由于罐体在运行过程中并未封闭,所以在罐顶气体环境中含有氧气,铁的阳极溶解反应产物 Fe(OH)₂ 在氧的作用下进一步氧化成 FeOOH,即:



由于 FeOOH 不稳定,继续分解为 FeO 和 Fe₂O₃

等物质,附着在涂层失效处形成暗红色覆盖层。该覆盖层阻挡了腐蚀产物及氧的扩散,从而形成闭塞环境。在闭塞环境里,阳极溶解生成的 Fe^{2+} 发生水解,即:



由水罐闭塞区域发生腐蚀的反应机理可以看出,电化学反应产生的氢原子一部分渗入到基体内,另一部分形成氢分子溢出。然而在基体表面不但覆盖有涂层,还有阳极溶解产生的腐蚀产物。这两层阻隔作用大大减少了 H_2 的溢出,大部分氢原子渗入到基体内。在基体内晶界界面上存在大量的位错,使得氢原子在基体中的扩散相对容易,所以氢原子大部分积聚在晶界上并结合成氢分子,最终形成氢鼓泡 (HB) 和微裂纹^[12]。这与图 1 中观察到的沿晶型裂纹一致。

由以上讨论可知,氢分子在晶界内部的积聚,必然形成一定的拉应力,这是发生应力腐蚀的必要条件。同时,在发生电化学腐蚀时形成的腐蚀产物与被腐蚀基体的体积膨胀也是不可忽视的应力来源^[13]。为了计算腐蚀产物诱发应力大小,建立腐蚀产物诱发应力模型,如图 5 所示,该模型满足以下条件:1) 被腐蚀基体和腐蚀产物均为球形,并且腐蚀发生在楔形裂纹中;2) 不同腐蚀产物之间均为机械混合。

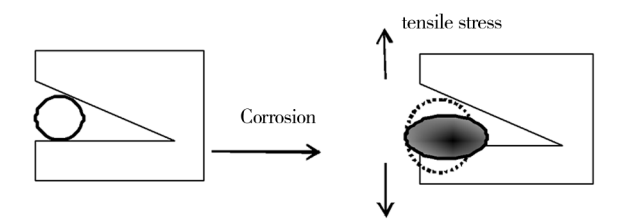


图 5 腐蚀产物诱发应力模型

Fig. 5 The stress-triggering model of corrosion products

根据上述模型,假定原始被腐蚀基体的质量为 1 g,其中有 x 转化为 FeS ,其他转化为 FeOOH 。设原始被腐蚀基体的半径为 r_1 ,腐蚀后形成的腐蚀产物半径为 r_2 。已知铁的密度是 7.86 g/cm^3 , FeS 和 FeOOH 的密度分别是 4.84 g/cm^3 和 4.504 g/cm^3 。根据铁的质量守恒定律采用以下公式计算两种腐蚀产物的体积:

$$V_{\text{FeS}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{FeS}}^3 = \frac{\frac{M_{\text{FeS}}}{M_{\text{Fe}}} x}{\rho_{\text{FeS}}}$$

$$V_{\text{FeOOH}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{FeOOH}}^3 = \frac{\frac{M_{\text{FeOOH}}}{M_{\text{Fe}}} (1-x)}{\rho_{\text{FeOOH}}}$$

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi r_2^3 = V_{\text{FeS}} + V_{\text{FeOOH}}$$

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi r_1^3 = 1/\rho_{\text{Fe}}$$

式中: V_1 为被腐蚀基体的体积, V_2 为腐蚀产物的体积。由以上公式可以推导出:

$$(r_2/r_1)^3 = 2.773 - 0.221x$$

两种腐蚀产物之间的组分比 x 值在 0 ~ 1 之间,所以可以算出其最小形变量 ε_{\min} 值:

$$\varepsilon_{\min} = \frac{r_2 - r_1}{r_1} \times 100\% = 36\%$$

根据虎克定律,其应变造成的拉应力不可忽视。如果发生在楔形裂纹中,拉应力在裂纹尖端还会导致应力集中,加剧微裂纹的扩展和断裂。研究发现,16Mn 碳钢等在预拉应变量达到 2% ~ 3% 左右时发生断裂^[14]。由此可知,应变量达到 36% 时,其造成的应力将大大提高其应力腐蚀敏感性,并促进微裂纹的扩展和断裂。此外,本失效分析并未排除原料水罐失效部位存在结构拉应力及其应力水平,如果其存在,会对开裂失效过程产生促进和协同作用^[15]。

结合以上分析可知,原料水罐在工作时不断发生硫化氢等气体的挥发和水分的蒸发积聚在顶部,形成湿硫化氢环境。原料水罐罐顶涂层失效后,裸露的 Q235B 在上述腐蚀环境作用下发生阳极溶解。同时,在罐顶附着的浮垢、腐蚀产物以及剥离涂层等共同形成闭塞环境。这种环境下阳极发生溶解,使得内部溶液被酸化,从而加剧了 H_2S 等诱发局部腐蚀的过程,在局部腐蚀内部由于腐蚀产物的楔入作用或宏观应力的作用导致裂纹萌生。在裂纹内部,腐蚀产物的楔入作用和环境酸化过程会进一步加剧,从而导致 Q235B 在该环境中发生裂纹扩展,导致开裂破坏。

4 结论

原料水罐材料为合格的 Q235B 材料,该材料在湿硫化氢环境中发生硫化氢应力腐蚀开裂,其断裂模式为沿晶型开裂,开裂机制为氢致开裂。

原料水罐基体发生腐蚀形成的腐蚀产物主要是 FeS 和 FeCO_3 ,其最小形变量为 36%,在涂层封闭形成的闭塞环境中形成一定的应力。

参考文献

- [1] 靳大纯. 某厂含硫污水罐的腐蚀原因分析及防护措施[J]. 腐蚀与防护, 2001(6): 263—264.
JIN Da-chun. Cause Analysis of the Corrosion Cracks of the Raw Material Water Tanks and Their Solutions[J]. Corrosion Protection, 2001(6): 263—264.
- [2] 丁毅, 赵骏, 师红旗, 等. 高压加氢换热器 Ω 环开裂失效分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010(10): 413—415.
DING Yi, ZHAO Jun, SHI Hong-qi, et al. A Failure Analysis on Cracking of Ω Loop of High Pressure Hydrogenation Heat Exchanger[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2010(10): 413—415.
- [3] TANG Jian-qun, GONG Jian-ming, ZHANG Xian-chen, et al. Comparison on the Cracking Susceptibility of Different Low Alloy Steel Weldments Exposed to the Environment Containing Wet H_2S [J]. Engineering Failure Analysis, 2006(13): 1057—1064.
- [4] 褚武扬, 乔利杰, 陈奇志, 等. 断裂与环境断裂[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
CHU Wu-yang, QIAO Li-jie, CHEN Qi-zhi, et al. Fault Fracture with the Environment [M]. Beijing: Sciences Press, 2000.
- [5] WANG J, ATRENS A. Analysis of Service Stress Corrosion Cracking in a Natural Gas Transmission Pipeline, Active or Dormant[J]. Engineering Failure Analysis, 2004(11): 3—18.
- [6] 张述林, 李敏娇, 王晓波, 等. 18-8 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007(2): 124—128.
ZHANG Shu-lin, LI Min-jiao, WANG Xiao-bo, et al. Inter Granular Corrosion of 18-8 Austenitic Stainless Steel [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2007(2): 124—128.
- [7] 刘智勇, 王福明, 程学群, 等. 20 钢热水管焊缝爆裂的失效分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013(1): 30—34.
LIU Zhi-yong, WANG Fu-ming, CHENG Xue-qun, et al. Stress Corrosion Cracking Failure of 20 Steel Used for Hot Water Pipe[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013(1): 30—34.
- [8] 张耀丰, 丁毅, 陆晓峰, 等. 304 不锈钢在硫化氢条件下的应力腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(2): 101—108.
ZHANG Yao-feng, DING Yi, LU Xiao-feng, et al. Stress Corrosion of 304 Stainless Steel in H_2S Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2007, 27(2): 101—108.
- [9] SADEGHI E. Failure Analysis of Stress Corrosion Cracking Occurred in a Gastrinsmission Steel Pipeline[J]. Engineering Failure Analysis, 2011(18): 963—970.
- [10] 李明, 李晓刚, 陈钢, 等. 硫化氢环境下氢扩散的影响因素[J]. 北京科技大学学报, 2007(1): 39—44.
LI Ming, LI Xiao-gang, CHEN Gang, et al. Influencing Factors of Hydrogen Dif-fusion in Hydrogen Sulfide Environment[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007(1): 39—44.
- [11] 陈茂军, 罗兴. 高含 H_2S 和 CO_2 天然气井中的钻采设备防腐措施[J]. 表面技术, 2006(2): 80—90.
CHEN Mao-jun, LUO Xing. Anticorrosion Measures of Drilling Equipments in the Natural Gas Well Containing Thickness Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide [J]. Surface Technology, 2006(2): 80—90.
- [12] 钟书明. 原料水罐开裂原因分析[J]. 油气田地工程, 2009(5): 89.
ZHONG Shu-ming. Cause Analysis of the Corrosion Cracks of the Raw Material Water Tanks[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2009(5): 89.
- [13] 刘涛. 大型原油储罐的应力腐蚀开裂及安全性研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2009.
LIU Tao. Study on Stress Corrosion Cracking and Safety of Large scale Crude Oil Storage Tank [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2009.
- [14] 刘智勇, 李明, 李晓刚. 16Mn(HIC) 钢在硫化氢环境中的应力腐蚀开裂行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006(6): 363.
LIU Zhi-yong, LI Ming, LI Xiao-gang. Stress Corrosion Crack of 16Mn Steel in Wet H_2S Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion Protection, 2006(6): 363.
- [15] TREBUNA F. Failure Analysis of Storage Tank[J]. Engineering Failure Analysis, 2009(16): 26—38.
- [15] DAVOODI A, PAKSHIR M, BABAIEE M, et al. A Comparative H_2S Corrosion Study of 304L and 316L Stainless Steels in Acidic Media [J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 399—408.
- [14] IOFA Z A, BATRAKOV V V, CHO N B. Influence of Anion Absorption on the Action of Inhibitors on the Acid Corrosion of Iron and Cobalt [J]. Electrochim Acta, 1964(6): 1645.

(上接第 40 页)