

# SPV50Q 钢在含 H<sub>2</sub>S 酸性环境下的腐蚀特性

唐建群 巩建鸣 涂善东

(南京工业大学 南京 210009)

**摘要:** 利用动电位极化和交流阻抗技术,研究了 SPV50Q 钢在含 H<sub>2</sub>S 酸性环境下的腐蚀特性。结果表明, H<sub>2</sub>S 对钢腐蚀过程影响很大,腐蚀速度随 H<sub>2</sub>S 含量的增加而增大,随 pH 降低和溶液温度的升高,钢的腐蚀亦不断增强;尽管随浸泡时间的延长,容抗弧半径不断增大,但其变化幅度不大,并在一定时间后减小,表明钢表面所形成的硫化物膜保护性较差,不能有效抑制钢的腐蚀。

**关键词:** 动电位极化 交流阻抗 SPV50Q 钢 H<sub>2</sub>S

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2007)04-0219-05

## 1 前言

H<sub>2</sub>S 是一种腐蚀性较强的物质,几乎对所有金属材料都会造成一定程度的破坏<sup>[1-6]</sup>。随着国内各大型炼油厂炼制中东进口高含硫原油量增多以及脱硫脱水不彻底,使得生产出来的石油产品中常含有超过标准含量的 H<sub>2</sub>S 和 H<sub>2</sub>O,这将会在设备内壁局部形成腐蚀性很强的湿 H<sub>2</sub>S 环境,导致材料发生腐蚀失效。近年来,液化石油气 (liquefied petroleum gas, 简称 LPG) 球罐所发生的腐蚀开裂就是湿 H<sub>2</sub>S 对设备造成破坏的最为突出的例子<sup>[7-9]</sup>。其中,国内在 80 年代末从日本引进的 SPV50Q 钢所建造的大型 LPG 球罐的 H<sub>2</sub>S 腐蚀开裂日益受到关注,该钢属于低合金高强度压力容器钢,经调质处理即淬火回火处理,耐全面腐蚀性良好,但在含有湿 H<sub>2</sub>S 环境中时,具有较高的硫化物应力腐蚀开裂 (sulfide stress corrosion cracking, 简称 SSCC) 敏感性,特别是在可能存在较高焊接残余应力的热影响区 (heat-affected zone, 简称 HAZ), 及少量由于钢中存在的 MnS 夹杂所引起的氢诱导开裂 (hydrogen-induced cracking, 简称 HIC)<sup>[7,10,11]</sup>。实际上,无论发生 SSCC 还是 HIC,都与材料在湿 H<sub>2</sub>S 环境中发生电化学腐蚀时阴极反应析出的氢有关,腐蚀反应的速度越大,析出的氢量越多,设备发生开裂的危险性也越大。

因此,本文针对石化系统中压力容器在服役过程中所发生的 H<sub>2</sub>S 腐蚀开裂现象,用动电位扫描极

化和交流阻抗技术,对 SPV50Q 钢的电化学腐蚀特性进行研究,并讨论了可能存在的环境因素对钢腐蚀特性的影响。

## 2 实验方法

实验用 SPV50Q 钢为日本进口商用钢种,化学成分 (mass%) 为 C 0.12%, Mn 1.25%, Si 0.30%, S 0.003%, P 0.015%, Cu 0.02%, Ni 0.035%, Cr 0.036%, Mo 0.19%, Nb 0.013%, V 0.06%, Fe 余量,其金相组织主要为回火马氏体。研究电极用线切割方法加工成圆柱状,工作面积为 1 cm<sup>2</sup>,非工作表面用环氧树脂涂封,工作面用水磨砂纸依次打磨至 800#,然后用无水乙醇脱脂,蒸馏水冲洗,吹干放入干燥器中备用。

试验以除氧的 5 (mass%) NaCl-0.5 (mass%) CH<sub>3</sub>COOH 为基液,配制不同体积分数的 H<sub>2</sub>S 溶液。H<sub>2</sub>S 气体由 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 与稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应生成,通过导气管充分溶入除氧蒸馏水中以获得高浓度 H<sub>2</sub>S 溶液,其浓度用碘量法标定<sup>[12]</sup>;然后用移液管移取所需高浓度 H<sub>2</sub>S 溶液稀释到除氧且含有 50 g NaCl 和 5 g 冰醋酸溶液的 1 L 容量瓶中(保证容量瓶剩余体积不小于所移取的高浓度 H<sub>2</sub>S 溶液的体积);最后再添加除氧蒸馏水至 1 L 刻度线。溶液 pH 由稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NaOH 溶液调节,除特殊说明外,试验温度均为 25 ℃±1 ℃。

实验仪器为 Solartron1280B 一体化电化学分析系统。实验采用传统的三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),辅助电极为铂片。动电位极化曲线测量时由阴极向阳极方向扫描,电位扫描速度为 1mV/s;交流阻抗测量的频率范围为 2×10<sup>4</sup> Hz~5×10<sup>-2</sup> Hz,施加的交流电压幅值为 5 mV。

定稿日期: 2006-10-22

基金项目: 南京工业大学博士创新基金资助 (BSCX200512)

作者简介: 唐建群,女,1973年生,博士生,从事失效分析和石油化工设备的腐蚀研究

### 3 结果与讨论

#### 3.1 H<sub>2</sub>S 浓度的影响

考虑到 SPV50Q 钢在实际服役环境中,可能由于 H<sub>2</sub>S 严重超标而形成的局部强腐蚀性环境,因此,在研究溶液中 H<sub>2</sub>S 含量对材料腐蚀性能的影响时,pH 设定为 1.0。不同体积分数 H<sub>2</sub>S 的 5 (mass)% NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH 溶液中的动电位扫描极化曲线如图 1,与空白溶液中的极化曲线相比较,H<sub>2</sub>S 的加入强烈地促进了阳极金属溶解和阴极析氢反应;给定电位下的电流密度随溶液中 H<sub>2</sub>S 体积分数增大而不断增加。在其它 pH 条件下,亦发现 H<sub>2</sub>S 对腐蚀的加速作用。

拟合所得的自腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  和极化电阻  $R_p$  (表 1),清晰直观地表示了 H<sub>2</sub>S 的存在以及其体积分数变化对 SPV50Q 钢腐蚀的影响。少量 H<sub>2</sub>S (如体积分数为  $2.5 \times 10^{-5}$ ) 的加入使  $I_{\text{corr}}$  比空白溶液中的增大 4 倍。在所讨论的 H<sub>2</sub>S 浓度范围内, $I_{\text{corr}}$  随 H<sub>2</sub>S 体积分数增大而增加,相应  $R_p$  不断减少,表明 SPV50Q 钢在含 H<sub>2</sub>S 环境中具有较强的腐蚀敏感性。

#### 3.2 pH 的影响

图 2 为不同 pH 溶液中 SPV50Q 钢在特定 H<sub>2</sub>S 体积分数条件下  $I_{\text{corr}}$  的对比分析结果。由此可知,无论溶液中含有的 H<sub>2</sub>S 体积分数为  $2.5 \times 10^{-5}$  或  $1.0 \times 10^{-4}$ ,pH 降低, $I_{\text{corr}}$  都随之增大;强酸条件下(如 pH1.0)的  $I_{\text{corr}}$  比弱酸(如 pH5.5)大 1 个数量级左右,这表明在以氢去极化反应为主要优势的腐蚀体系中,溶液

pH 降低将不断增强阴极析氢反应,进而促进阳极金属溶解,增加钢的腐蚀损失量<sup>[13]</sup>。在所讨论的 pH 范围内,SPV50Q 钢在体积分数为  $1.0 \times 10^{-4}$  溶液中的腐蚀速度均比  $2.5 \times 10^{-5}$  时大,再次表明腐蚀介质中少量 H<sub>2</sub>S 的存在对钢腐蚀有明显加速效应。

由试验溶液中 H<sub>2</sub>S 含量和 pH 对腐蚀电位的影响(图 3)可知,腐蚀电位的高低与溶液条件密切相关,随 H<sub>2</sub>S 体积分数增加或 pH 增大而负移,这种变化规律与文献报道结果类似<sup>[14,15]</sup>。但是,根据前面分析的 H<sub>2</sub>S 体积分数和 pH 对腐蚀的影响可以看出,在含 H<sub>2</sub>S 的介质环境中,腐蚀电位的高低与腐蚀速度的大小之间没有直接的联系。

#### 3.3 温度的影响

根据 SPV50Q 钢所建造 LPG 球罐在实际服役过程中可能涉及到的环境温度,本研究选取了 25 °C ~60 °C 之间的温度范围,定量研究了温度对该 SPV50Q 钢腐蚀速度的影响。由极化曲线拟合得到不同温度下钢的  $I_{\text{corr}}$  和  $R_p$ (图 4)可知,温度对钢腐蚀的影响比较大,随温度升高, $R_p$  急速下降, $I_{\text{corr}}$  则快速增加,这与腐蚀发生时,反应所需要的活化能密切相关。因此,在较高温度条件下,不可忽视温度对钢腐蚀速度的影响。

#### 3.4 交流阻抗谱分析

图 5 为 SPV50Q 钢在含有不同体积分数 H<sub>2</sub>S 的 5 (mass)% NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH 溶液中的交流阻抗谱图(EIS)。可知,空白溶液所测得的阻抗值较含 H<sub>2</sub>S 溶液的大,随 H<sub>2</sub>S 体积分数增大,阻

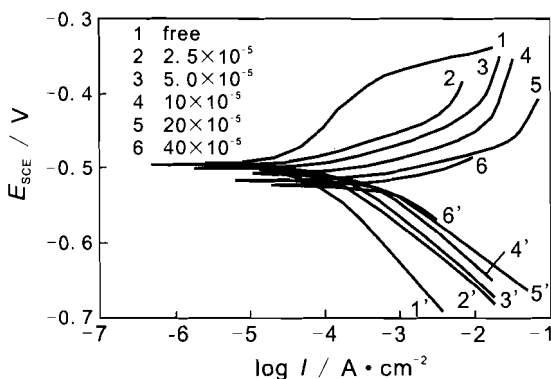


Fig.1 Polarization curves of SPV50Q steel in 5 (mass)% NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH solution containing various H<sub>2</sub>S (v/v)

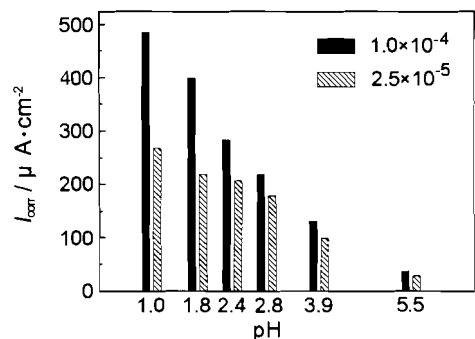


Fig.2 The effect of pH on  $I_{\text{corr}}$  in 5 (mass)% NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH solution containing various H<sub>2</sub>S (v/v)

Table 1 Fitting results from the polarization curves shown in Fig.1

H <sub>2</sub> S content (v/v)	free	$2.5 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$
$i_{\text{corr}} / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	60.25	267.40	362.60	485.31	1636.10	2551.90
$R_p / \Omega \cdot \text{cm}^2$	432.90	97.56	71.95	53.75	15.94	10.22

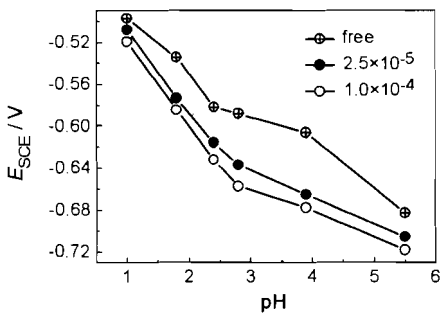


Fig.3 The effect of pH and H<sub>2</sub>S content on  $E_{corr}$  in 5 (mass)% NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH solution

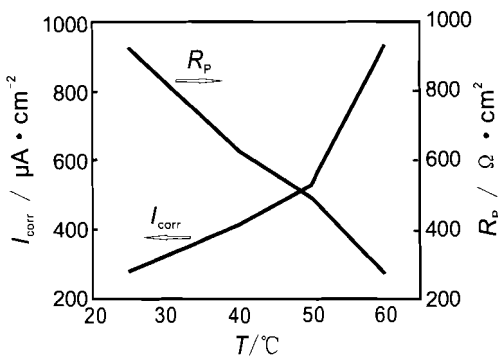


Fig.4 The effect of temperature on the  $I_{corr}$  and  $R_p$  in 5 (mass)% NaCl -5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH solution containing  $1.0 \times 10^{-4}$  H<sub>2</sub>(v/v) at pH 2.4

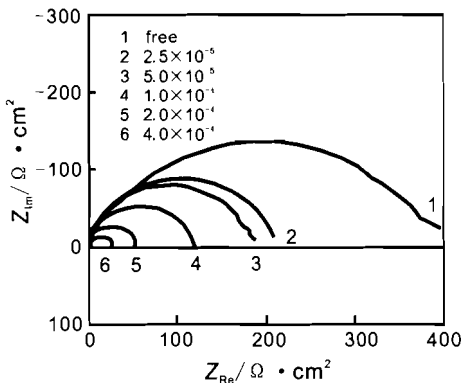


Fig.5 Nyquist diagrams measured at corrosion potential in 5 (mass)% NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH solution containing various content H<sub>2</sub>S at pH 1.0

抗弧半径不断减少,表明腐蚀反应阻力不断降低,说明 H<sub>2</sub>S 的存在对钢的腐蚀具有较大影响,这与动电位极化测量所得的结果具有类似的变化趋势。值得注意的是,在空白溶液和 H<sub>2</sub>S 体积分数为  $2.5 \times 10^{-5}$  和  $5.0 \times 10^{-5}$  时,EIS 表现为单一容抗弧,当 H<sub>2</sub>S 体积分数到达  $1.0 \times 10^{-4}$  后,在低频端出现感抗弧,感抗弧的出现与 H<sub>2</sub>S 体积分数增大后电离出更多 HS<sup>-</sup>和 S<sup>2-</sup>在电极表面上的吸附,以及反应所析出的氢在电极表面上的吸附-脱附过程相关。在酸性 H<sub>2</sub>S 腐蚀

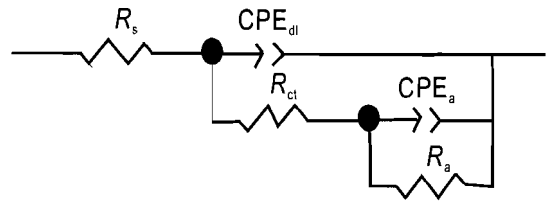


Fig.6 Equivalent circuit for SPV50Q steel in 5 (mass)% NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH solution containing H<sub>2</sub>S

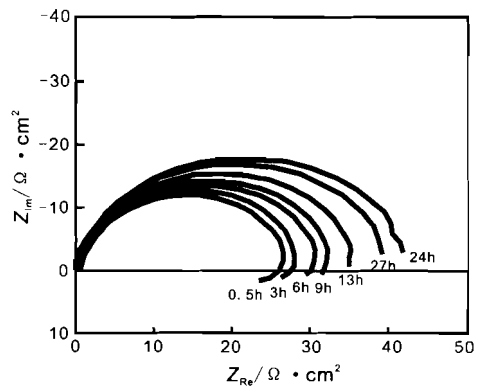


Fig.7 Nyquist diagrams at different immersion time in 5 (mass)% NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH solution containing  $4.0 \times 10^{-4}$  H<sub>2</sub>(v/v) at pH 1.0

体系中,碳钢和低合金钢以及其它金属材料均表现出类似的频谱特征<sup>[15-18]</sup>。

根据 SPV50Q 钢在含 H<sub>2</sub>S 体系中的交流阻抗特征,应用图 6 所示的等效电路对图 5 中的 EIS 数据进行拟合<sup>[15-17]</sup>,图中  $R_s$  为溶液电阻, $R_{ct}$  为电荷传递电阻, $C_{dl}$  双电层电容, $R_a$ 、 $C_a$  分别为溶液中离子在电极表面的吸附-脱附过程相关的电阻和电容。由于固体电极的双层电容的频响特性与“纯电容”的不一致而存在“弥散效应”<sup>[19]</sup>,因此,在进行数据拟合时,使用常相角元件(CPE)代替电容,其阻抗表示为  $Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n}$ ,电容值由  $C = (Y_0 R_i^{1-n})^{1/n}$  式计算,式中  $Y_0$  和  $n_i$  分别表示相应 CPE 的基础导纳和幂指数。由表 2 拟合结果可知, $R_a$  和  $R_{ct}$  均随溶液中 H<sub>2</sub>S 含量增加而减少,表明酸性条件下腐蚀反应阻力的降低; $C_{dl}$  或  $C_a$  则不断增大,这与电荷在界面双电层间的转移以及溶液中离子在电极表面上的吸附-脱附过程密切相关。

从 SPV50Q 钢在 H<sub>2</sub>S 体积分数为  $4.0 \times 10^{-4}$  的 5 (mass)% NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH 溶液中经不同时间浸泡后所测量的 EIS 图(图 7),可见随浸泡时间的延长,低频端的感抗弧逐渐消失,表现为容抗特性,且容抗弧半径不断增大,但是增大的

**Table 2** Fitting results of equivalent circuit for EIS experimental data in 5 (mass)%NaCl-0.5 (mass)% CH<sub>3</sub>COOH solution containing various content H<sub>2</sub>S at pH 1.0

H <sub>2</sub> S content (V/V)	R <sub>i</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>	CPE <sub>dl</sub>		C <sub>dl</sub> / μF·cm <sup>2</sup>	R <sub>ct</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>	CPE <sub>a</sub>		C <sub>s</sub> / μF·cm <sup>-2</sup>	R <sub>a</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>
		Y <sub>0</sub> / Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>2</sup> ·s <sup>n</sup>	n			Y <sub>0</sub> / Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>2</sup> ·s <sup>n</sup>	n		
free	0.18	5.39×10 <sup>-5</sup>	0.98	46.8	19.62	3.21×10 <sup>-4</sup>	0.71	132.8	375.20
2.5×10 <sup>-5</sup>	0.50	3.22×10 <sup>-4</sup>	0.97	287.0	66.43	4.24×10 <sup>-4</sup>	0.78	193.2	145.10
5.0×10 <sup>-5</sup>	0.52	9.58×10 <sup>-4</sup>	0.96	948.7	57.74	4.90×10 <sup>-4</sup>	0.79	226.6	122.40
1.0×10 <sup>-4</sup>	0.76	9.66×10 <sup>-4</sup>	0.99	957.4	48.31	1.17×10 <sup>-3</sup>	0.67	343.7	69.49
2.0×10 <sup>-4</sup>	0.30	1.20×10 <sup>-3</sup>	0.99	1188.2	8.42	3.82×10 <sup>-3</sup>	0.87	2924.9	44.74
4.0×10 <sup>-4</sup>	0.67	2.82×10 <sup>-3</sup>	0.96	2398.1	7.16	1.54×10 <sup>-3</sup>	0.75	476.5	19.48

幅度并不大,这与在钢表面形成的硫化物腐蚀产物膜在钢表面上的沉积有关。经过 24 h 浸泡后,腐蚀反应的阻抗不再增大而是减少,这说明 SPV50Q 钢在该环境体系中形成腐蚀产物膜的保护性较差,腐蚀产物与基体的结合力不高及较低的致密度,因而不能有效抑制材料的腐蚀。

#### 4 结论

(1) H<sub>2</sub>S 的存在会对 SPV50Q 钢在酸性环境中的腐蚀产生加速作用,随试验溶液中 H<sub>2</sub>S 含量的增加,钢的腐蚀速度不断增大。

(2) 强酸环境下 H<sub>2</sub>S 对 SPV50Q 钢的腐蚀明显比弱酸条件下的强;随试验温度升高,腐蚀速度亦不断增大。因此,在实际服役环境下,一定要注意 pH 和温度对钢腐蚀的影响。

(3) SPV50Q 钢在酸性 H<sub>2</sub>S 环境体系中所形成的硫化物腐蚀产物膜对钢基体的保护性较差,不能够有效抑制钢腐蚀。

#### 参考文献

- [1] Brown A, Jones C L. Hydrogen induced cracking in pipeline steels [J]. Corrosion, 1984, 40 (7): 330-336
- [2] Hara T, Asahi H. Conditions under which cracks occur in modified 13% chromium steel in wet hydrogen sulfide environments [J]. Corrosion, 2000, 56(5): 533-542
- [3] Cheng X L, Ma H Y, Chen S H, et al. Electrochemical behaviour of chromium in acid solutions with H<sub>2</sub>S [J]. Corros. Sci., 1999, 41: 773-788
- [4] Cheng X L, Ma H Y, Chen S H, et al. Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulphide [J]. Corros. Sci., 2000, 42: 299-311
- [5] Tsay I. W, Lin W L. Hydrogen sulphide stress corrosion cracking of weld overlays for desulfurization reactors [J]. Corros. Sci., 1998, 40: 577-591
- [6] Zhou X, Yang H Y, Cai D C, et al. The corrosion and inhibition of mild steel in monoethanolamine solution abounded with H<sub>2</sub>S [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2005, 25(2): 79-83  
(周欣, 杨怀玉, 蔡铎昌等. 低碳钢在富含 H<sub>2</sub>S 乙醇胺溶液中的腐

- 蚀及缓蚀剂抑制[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 79-83)
- [7] Cantwell J E. LPG storage vessel cracking experience [J]. Mater. Perf., 1988, 27(10): 79-82
- [8] Trivedi D K, Gupta S C. Cracking in liquid petroleum gas Horton spheres [J]. Mater. Perf., 1997, 36(7): 59-61
- [9] Yao Q. From the crack of spherical tank for LPG to see the hidden danger [J]. China Safety Science Journal, 1988, 8(2): 49-53  
(姚钦. 从液化石油气球罐裂纹看球罐隐患 [J]. 中国安全科学学报, 1988, 8(2): 49-53)
- [10] Sun H G. Cause analysis of formation of surface cracking on liquefied petroleum spherical vessels [J]. J. Chemical Industry & Engineering, 1999, 20(2): 27-29  
(孙华光. 液化气球罐表面裂纹成因分析 [J]. 化学工业与工程技术, 1999, 20(2): 27-29)
- [11] Tsai S Y, Shih H C. A statistical failure distribution and life assessment of the HSLA steel plates in H<sub>2</sub>S containing environments [J]. Corros. Sci., 1996, 38: 705-719
- [12] GB/T 11060.1-1998. Natural gas - determination of hydrogen sulfide content - iodometric titration method [S].  
(GB/T 11060.1-1998. 天然气中硫化氢含量的测定—碘量法 [S])
- [13] Yang H Y, Chen J J, Cao C N, et al. Study on corrosion and inhibition mechanism in H<sub>2</sub>S aqueous solutions I. Corrosion behavior of carbon steel and growth of sulfide film on it in acidic solution containing H<sub>2</sub>S [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2000, 20(1): 1-7  
(杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南等. H<sub>2</sub>S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究 I. 酸性 H<sub>2</sub>S 溶液中碳钢的腐蚀行为及硫化膜生长 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(1): 1-7)
- [14] Morris D R, Sampaleanu L P, Veysey D N. The corrosion of steel by aqueous solution of hydrogen sulfide [J]. J. Electrochem. Soc., 1988, 127(6): 1228-1235
- [15] Ma H Y, Cheng X L, Li G Q et al. The influence of hydrogen sulfide on the corrosion of iron under different conditions [J]. Corros. Sci., 2000, 42: 1669-1683
- [16] Huang H H, Tsai W T, Lee J T. Electrochemical behavior of the simulated heat-affected zone of A516 carbon steel in H<sub>2</sub>S solution [J]. Electrochim. Acta, 1996, 41: 1191-1199
- [17] Veloz M A, González I. Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solution with chlorides and H<sub>2</sub>S [J]. Electrochim. Acta, 2002, 48: 135-144
- [18] Yang H Y, Chen J J, Cao C N, et al. Study on the corrosion and

inhibition mechanism in H<sub>2</sub>S aqueous solutions III. Electrochemical behavior of carbon steel in the different pH solutions containing H<sub>2</sub>S [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2000, 20(2):97-104  
(杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南等. H<sub>2</sub>S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理研究 III. 不同 pH 值 H<sub>2</sub>S 溶液中碳钢的腐蚀电化学行为

[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20 (2): 97-104  
[19] Cao C N, Zhang J Q. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002  
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社)

## CORROSION PROPERTIES OF SPV50Q STEEL IN H<sub>2</sub>S-CONTAINING SOUR ENVIRONMENT

TANG Jianqun, GONG Jianming, TU Shantung  
(*Nanjing University of Technology, Nanjing 210009*)

**Abstract:** The corrosion properties of SPV50Q steel were performed in H<sub>2</sub>S-containing sour environment by potentiodynamic polarization measurement and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the presence of H<sub>2</sub>S considerably influences the corrosion process of SPV50Q steel and its corrosion rate increases with increasing H<sub>2</sub>S content. With decreasing pH and increasing in temperature of the testing solution, the corrosion of this steel is also enhanced. Although the semicircular diameter of capacitive loop increases with immersion time, its variation amplitude is not obviously great and begins to diminish after certain periodic time, suggesting that the sulfide film formed on the surface can not effectively prevent SPV50Q steel for avoiding the further corrosion.

**Key words:** potentiodynamic polarization, EIS, SPV50Q steel, H<sub>2</sub>S