

硫化氢对管线钢在氯化钠溶液中应力腐蚀开裂的影响

杨 洲^{1,2}, 霍春勇³, 朱永艳^{1,2}, 刘增文¹, 黄彦良¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 中国石油天然气集团公司 石油管力学和环境行为重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要:采用动电位扫描、慢应变速率拉伸、氢渗透试验方法对X70 管线钢在不同电位下含不同浓度 H₂S 的质量分数 3.5% NaCl 溶液中的应力腐蚀开裂行为进行了研究。结果表明, H₂S 的加入使渗氢电流逐渐增大, 硫化物应力腐蚀开裂 (SSCC) 敏感性逐渐增加, 随着 H₂S 浓度的增大, 其断裂特征由塑性断裂逐渐转变为脆性断裂。在阳极极化下, X70 管线钢无 SSCC 敏感电位区; 在阴极极化程度较小时, 材料对 SSCC 的敏感性减小; 在阴极极化程度较强时, 材料对 SSCC 的敏感性显著增加。分析表明 X70 管线钢的 SSCC 受阳极溶解和氢脆共同控制。

关键词:硫化物应力腐蚀开裂; 慢应变速率拉伸; 氢渗透

中图分类号: TG172.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2005)10-0023-04

自从 20 世纪 50 年代人们意识到是由于硫化物应力腐蚀开裂导致了诸多油田管道发生断裂以来^[1], 近数十年, 材料的硫化物应力腐蚀开裂问题已受到越来越多的重视, 不少学者对其进行了研究^[2,3]。目前, 我国正大力开发和利用海洋石油、天然气资源, 这些油气矿藏均面临着含水量提高和腐蚀性气体 (如 H₂S) 增强的局面, 而 X60, X70 等材料是油、气采输过程中经常使用的管线钢, 因而探讨和研究这类钢的硫化物应力腐蚀开裂 (SSCC) 行为对于海洋油、气的安全开采和输送以及今后在实践中采取相应措施减少或避免灾害性事故的发生有着十分积极的意义。作者主要通过研究介质浓度和电位对 X70 管线钢 SSCC 敏感性的影响, 探讨了 X70 管线钢发生 SSCC 的机理。

1 材料和方法

实验采用 API X70 钢, 主要化学成分 (质量分数) 为 C 0.26%, Mn 1.65%, P 0.03%, S 0.03%, 主要机械性能: 屈服强度 σ 为 490 MPa, 最大拉伸强度 σ_b 为 574 MPa。所有试样均用供应态材料加工制作。

实验溶液用分析纯试剂和蒸馏水配制。H₂S 水溶液由 FeS 和稀 H₂SO₄ 反应产生的 H₂S 气体通入已用高纯氮除氧的 3.5% NaCl 溶液中, 得到高浓度 H₂S 溶液, 用硫离子选择电极法^[4] 标定其浓度。实验时以此溶液为母液, 用移液管移取一定量已知浓度的 H₂S 水溶液至除氧的 3.5% NaCl 溶液中, 配制成含不同 H₂S 浓度的溶液, 即得实验用溶液。

采用慢应变速率拉伸实验 (SSRT) 来评价 X70 钢的 SSCC 敏感性。SSRT 是一种快速评价 SSCC 的

实验方法。试验采用圆柱状的光滑试样, 标距长 25 mm, 直径为 5 mm。试样逐级打磨至 600 号, 经无水乙醇、丙酮清洗后吹干放入干燥器中备用。实验时试样的非工作段用聚四氟乙烯带密封。用氢脆系数 F 来衡量钢在介质中的敏感性, $F = (\Psi_0 - \Psi) / \Psi_0 \times 100\%$, Ψ_0 : 试样在空气中拉伸时的断面收缩率; Ψ : 试样在介质中拉伸时的断面收缩率。采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析断口, 判明断裂性质。在 SSRT 中最重要的参数是应变速率, 它与实验材料及环境体系有关, 一般在 $10^{-8} \sim 10^{-4}/s$, 作者取应变速率 $3.33 \times 10^{-6}/s$ 。实验温度为室温。

采用 Devnathan-Stachurski 双电解池技术^[5] 来测量腐蚀过程中氢的渗透量。实验所用的试样是用 X70 钢制成的 0.5 mm 的薄片, 两面用砂纸逐级打磨至 600 号。试样的一面镀镍。实验溶液加入前, 镀镍侧在 0.2 mol/L NaOH 溶液中钝化 24 h 以上, 使背景电流密度小于 $1 \mu A/cm^2$ 。

2 实验结果

2.1 动电位扫描极化曲线

收稿日期: 2004-02-19; 修回日期: 2004-05-20

基金项目: 中国石油天然气集团公司石油管力学和环境行为重点实验室资助项目

作者简介: 杨洲 (1978-), 男, 陕西人, 硕士, 研究方向: 海洋腐蚀与防护, E-mail: yangzhou@ms.qdio.ac.cn; 黄彦良, 通讯联系人, 研究员, 电话: 0532-2898743, E-mail: hyl@ms.qdio.ac.cn

图1为X70钢在 $c(\text{H}_2\text{S}) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时的动电位扫描极化曲线。观察比较图上的两条极化曲线,可以看出不存在这样一个阳极电位区:在这区间内,两条极化曲线的电流密度差明显地大于 1 mA/cm^2 。这说明X70钢在此浓度下,阳极范围内没有明显的应力腐蚀开裂敏感电位区^[6]。

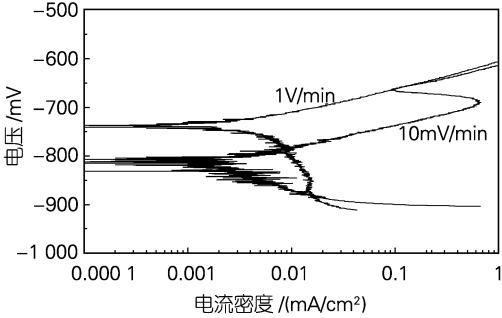


图1 $c(\text{H}_2\text{S}) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时的动电位极化曲线
Fig.1 Potentiodynamic polarization curves in 3.5% NaCl solution containing $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ H_2S

2.2 慢应变速率拉伸实验

图2为X70钢在自腐蚀电位下硫化氢浓度对断裂延伸率和脆性系数的影响。随着浓度的增大,其断裂延伸率逐渐减小,脆性系数逐渐增大,塑性损失逐渐增多。

图3表示的是X70钢在 $c(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,施加不同阴极极化电位时,断裂延伸率、脆性系数随电位的变化曲线。可以看出这种变化并不是单调的,而是随着阴极极化程度的逐渐增加,断裂延伸率先是缓慢增大后逐渐减小,脆性系数先减小后逐渐增大。

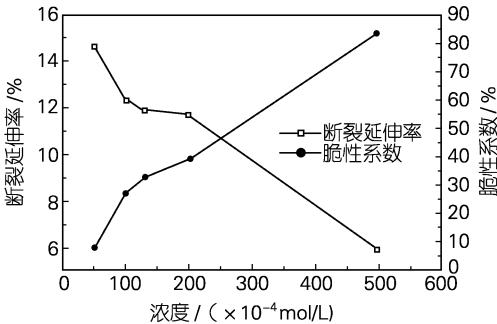


图2 自腐蚀电位下浓度对断裂延伸率和脆性系数的影响
Fig.2 Effects of concentration on fracture strain and F (%) at free corrosion potential

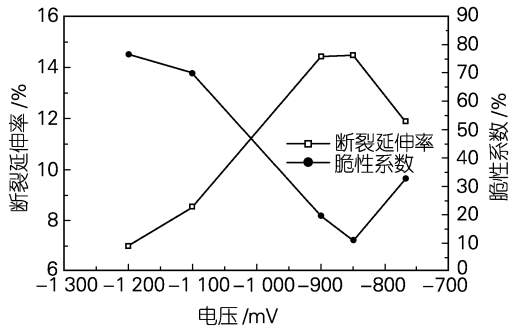
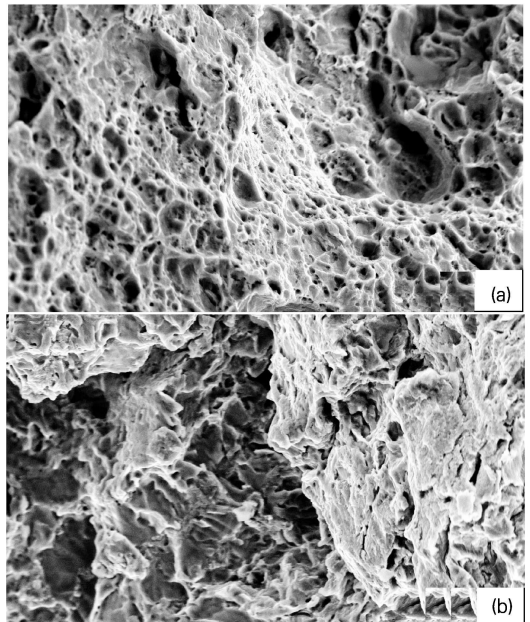


图3 $c(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时电位对断裂延伸率和脆性系数 F (%) 的影响
Fig.3 Effects of potential on fracture strain and F (%) in 3.5% NaCl solution containing $1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ H_2S

2.3 断口观察

图4(a)是X70钢在 $c(\text{H}_2\text{S}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的3.5%氯化钠溶液中自腐蚀电位下拉伸后的断口照片。与空气中的断口类似,具有明显的韧窝特征,属于典型的塑性断裂;图4(b)是X70钢在 $c(\text{H}_2\text{S}) = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的3.5%氯化钠溶液中自腐蚀电位下拉伸后的断口照片。与图4(a)相比。可以看出随着浓度的增大,脆断特征越来越明显。图4(c)是X70钢在 $c(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的3.5%氯化钠溶液中在 -1200 mV 极化电位下拉伸后的断口照片。可以看到明显的脆性断裂特征,并伴有河流状花样。



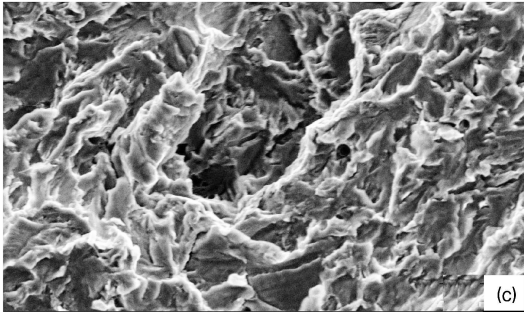


图 4 不同实验条件下的断口 SEM 形貌

Fig. 4 SEM image under various experimental conditions

(a) 自腐蚀电位下 $c(\text{H}_2\text{S}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\times 100$; (b) 自腐蚀电位下 $c(\text{H}_2\text{S}) = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $\times 1000$; (c) -1200 mV 极化电位下 $c(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $\times 1000$

(a) containing $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ H_2S at free corrosion potential, $\times 100$; (b) containing $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ H_2S at free corrosion potential, $\times 1000$; (c) containing $1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ H_2S at an applied potential of -1200 mV , $\times 1000$

2.4 氢渗透实验

图 5 表示的是 X70 钢在自腐蚀电位下不同浓度时的渗氢电流-时间曲线。可以看出随着浓度的增大, 渗氢电流越来越大。

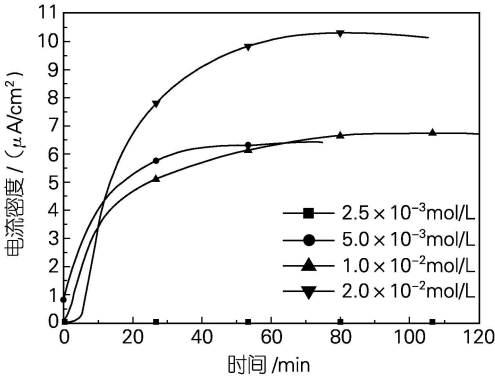
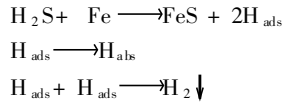


图 5 自腐蚀电位下不同浓度时的渗氢曲线

Fig. 5 Permeation curves in 3.5% NaCl solution containing various concentrations of H_2S at free corrosion potential

3 讨论

从自腐蚀电位下的脆性系数-浓度曲线和渗氢电流-时间曲线的结果对照比较可知。当溶液中加入 H_2S 后, 材料的断裂延伸率减小, 脆性系数增大, 渗氢电流增大。这是因为钢在含 H_2S 的介质中, 表面会生成硫化铁膜并产生氢原子^[7], 电极反应如下:



H_{ads} 和 H_{abs} 分别代表吸附在钢表面的氢原子和扩散进入钢内部的氢原子。而张学元等人^[8]认为 SSCC 实际上是一种氢致开裂 (HIC), 其发生与原子氢在材料表面的浓度有密切关系。而含 H_2S 的溶液中, H_2S 及其在溶液中电离出的 HS^- 、 S^{2-} 在材料表面的吸附作用能抑制阴极反应产生的原子氢结合成分子氢, 从而提高了原子氢在管材表面的浓度。 H_2S 的浓度越高, 钢在 H_2S 介质中的增氢作用越强烈, 管材表面的氢原子浓度越高, 导致管材表面和基体金属内部之间产生浓度梯度。在这种梯度力的作用下, 原子氢向金属内部的扩散加剧, 渗氢电流逐渐增大, 使得基体金属内部夹杂物、晶界、晶格缺陷等能量较高处捕获大量的氢原子, 从而增大了钢的脆断敏感性。由此可知 X70 管线钢 SSCC 的敏感性与 H_2S 的浓度有着直接的联系, 当 $c(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 材料的断裂开始从塑性断裂向脆性断裂转变, 当 $c(\text{H}_2\text{S}) = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 已主要是脆性断裂, 由此可以推知其 SSCC 是氢致开裂。

从实验结果也可得知电位对材料的 SSCC 敏感性有着重要的影响。当施加阳极极化时, 从动电位扫描结果知阳极范围内没有明显的应力腐蚀开裂敏感电位区。当施加阴极电位时, 从氢渗透结果知, 在同一 H_2S 浓度下, 阴极极化程度小时, 渗氢电流缓慢增加; 阴极极化程度大时, 渗氢电流急剧增加, 而且浓度越大, 电位对渗氢电流的影响越大。这是因为在强阴极极化条件下, 析氢反应起主要作用, 电位越负, 浓度越高, 析氢反应越迅速, 聚集在材料表面的氢原子浓度就会越高, 渗入试样内部的氢含量也越高, SSCC 敏感性越高; 从拉伸曲线知, 阴极极化电位低于 -1000 mV 时, 断裂延伸率比自腐蚀电位下的小, 脆性系数显著增加, 断口出现准解理特征; 阴极电位大于 -900 mV 时, 断裂延伸率比自腐蚀电位下有所增加, 断口出现韧窝等韧性断裂的特征。这可能是因为在弱阴极极化时, 阳极溶解得到抑制, 析氢反应作用较小, 从而使材料得到保护, 断裂延伸率和断面收缩率增加。综上所述, X70 管线钢的 SSCC 受阳极溶解和氢脆共同控制。

4 结论

- (1) X70 管线钢的 SSCC 敏感性随着 H_2S 浓度的增大而增大, 其断裂由塑性断裂向脆性断裂转变。
- (2) X70 管线钢在阳极极化时, 无 SSCC 敏感电

位区;在阴极极化程度较小时,材料对 SSCC 的敏感性减小;在阴极极化程度较强时,材料的脆性系数显著增加,SSCC 的敏感性增大。

(3) X70 管线钢的渗氢电流随着 H_2S 浓度的增大而增加,随着阴极极化程度的增大而增大。

(4) X70 管线钢的 SSCC 受阳极溶解和氢脆共同控制。

参考文献:

[1] 肖纪美. 应力作用下的金属腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 115-118.
 [2] Turn J C, Wilde B E. On the sulfide stress cracking of line pipe steels[J]. *Corrosion*, 1983, **39**(9): 364-370.
 [3] Kimura M, Totsuka N, Kurisu N T, *et al.* Sulfide stress corrosion cracking of line pipe[J]. *Corrosion*, 1989, **45**(4): 340-346.

[4] GB17378.4-1998[S]. 海洋监测规范第四部分: 海水分析.
 [5] Devnathan M A V, Stachurski Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1963, **110**(8): 886-890.
 [6] Parkins R N. Predictive approaches to stress corrosion cracking failure[J]. *Corrosion Science*, 1980, **20**(2): 147-166.
 [7] Tsai S Y, Shih H C. A statistical failure distribution and lifetime assessment of the HSLA steel plates in H_2S containing environments[J]. *Corrosion Science*, 1996, **38**(5): 705-719.
 [8] 张学元, 杜元龙, 郑立群. 16Mn 钢在 H_2S 溶液中的脆断敏感性[J]. 材料保护, 1998, **31**(1): 3-5.

Stress corrosion cracking of X70 grade line pipe steel in H_2S aqueous solutions

YANG Zhou^{1,2}, HUO Chun-yong³, ZHU Yong-yan^{1,2}, LIU Zeng-wen¹, HUANG Yan-liang¹

(1. Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate of School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. The Key Laboratory Petroleum Pipeline Mechanics and Environment Impact, China National Petroleum Corporation, Xi'an 710065, China)

Received: May, 20, 2004

Key words: Sulfide stress corrosion cracking; slow strain rate test; hydrogen permeation

Abstract: Susceptibility to stress corrosion cracking of X70 grade line pipe steel in 3.5% NaCl aqueous solutions containing H_2S was investigated by means of the potentiodynamic polarization curve, slow strain rate and hydrogen permeation measurement. The results showed that the presence of H_2S would cause ductility loss. With increasing H_2S concentration, the hydrogen permeation current density and susceptibility to sulfide stress corrosion cracking (SSCC) are increased. No SSCC was observed at an applied anodic potential. When cathodically polarized greatly, the susceptibility to SSCC increased remarkably. However, when cathodically polarized weakly, the susceptibility to SSCC decreased and steel was protected because anodic dissolution was inhibited. The study of the effects of the concentration and potential on susceptibility to SSCC suggested that the mechanism of SSCC for X70 grade line pipe steel is controlled by anodic dissolution and hydrogen embrittlement.

(本文编辑: 张培新)