

管线钢中的硫化夹杂物与氢致开裂

The Effect of Sulfides on Hydrogen-induced Cracking of Pipe-Line Steel

周 琦, 季根顺, 张建斌, 王继红, 王建刚

(甘肃工业大学材料科学与工程学院, 兰州 730050)

ZHOU Qi, Ji Geng-shun, ZHANG Jian-bin, WANG Ji-hong, WANG Jian-gang

(College of Materials Science and Engineering, Gansu Univ.

of Tech, Lanzhou 730050, China)

摘要: 研究了 5 种材料在 NACE 溶液和人工海水溶液中的氢致开裂 (Hydrogen-induced cracking, HIC) 行为, 结果表明: 当材料中存在硫化夹杂物时, 氢致开裂敏感性增大。为了提高材料的抗氢致开裂性能, 应控制其含量与形态。对于更恶劣的腐蚀环境 (酸性油气), 管线钢抗 HIC 的评价应采用 NACE 标准进行氢致诱导开裂试验。

关键词: 氢致开裂 (HIC); 氢鼓泡 (HB); 硫化物; 管线钢

中图分类号: TG142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 09-0037-03

Abstract: The behaviour of hydrogen-induced cracking (HIC) of five kinds of steels was investigated in NACE solution. The experimental results show that the sensibility of HIC is increased with sulfides. The amount and distribution of sulfides should be controlled to improve the HIC resistance of steels.

Key words: hydrogen-induced cracking; hydrogen blistering; sulfide; pipe-line steel

开发石油天然气需要大量高质量的油气输送管线钢。我国西部油气井中大多含有 H₂S, 油气输送管在使用过程中可能产生氢致开裂或氢鼓泡, 导致管材早期失效。目前我国管道输送及管材质量还存在许多问题, 而对优质管线用钢板的需求量增加很快, 因此提高管线钢的抗氢致开裂能力和研制开发抗氢致开裂的输送管材具有重要意义。有关氢致开裂现象早在 20 世纪 40 年代已开始进行研究, 目前仍是材料科学中十分活跃的领域。本文研究了 5 种具有广泛应用前景的管线钢在 NACE 溶液和人工海水溶液中的 HIC 行为, 为管线钢抗 HIC 提供了理论依据。

1 试验方法

1.1 试验材料

采用 5 种钢级的管线钢, 其化学成分见表 1。

1.2 试验条件

5 种管线钢试样按照 GB8650-88 标准^[1]截取加工, 试样尺寸为 100mm × 20mm × Tmm 的长条试样 (T—钢板厚), 一种试验溶液为按 GB8650-88 标准执行的人工海水溶液, H₂S 气体通入至饱和, 初始 pH = 8.1 ~ 8.3, 试验结束时 pH = 4.8 ~ 5.4; 另一种试验溶液按 NACE TM 0284-87 标准^[2]执行的 NACE 溶

液, 即 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH 水溶液, H₂S 气体

表 1 管线钢的化学成分 (质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of pipeline steel (mass fraction, %)

材料号	C	Mn	P	S	Si	Mo	Nb
1	0.10	1.47	0.025	0.001	0.33	—	0.047
2	0.08	1.17	0.026	0.004	0.30	0.015	0.046
3	0.09	1.19	0.028	0.003	0.15	0.023	0.011
4	0.06	1.28	0.020	0.004	0.31	0.011	0.043
5	0.08	1.26	0.014	0.010	0.23	0.016	0.035

通入至饱和, pH = 3.5。两种溶液的试验温度均为 25 ± 3, 试验时间 96h, 试验结束后取出试样观察氢鼓泡现象, 并将试样等分成四块, 在有刻度的金相显微镜上观察每块试样断面的裂纹情况, 测量裂纹长度和宽度, 如图 1, 2 所示。

2 试验结果

2.1 HIC 的评价

5 种材料在人工海水中腐蚀后, 均未有裂纹和氢鼓泡, 但在 NACE 溶液中除 1、3 号试样外, 其余试样均出现了裂纹。通常按下列三项指标评价 HIC^[1,2],

其计算结果见表 2。

裂纹敏感率 CSR = $\frac{(a \times b)}{W \times T} \times 100\%$

裂纹长度率 CLR = $\frac{a}{W} \times 100\%$

裂纹宽度率 CTR = $\frac{b}{T} \times 100\%$

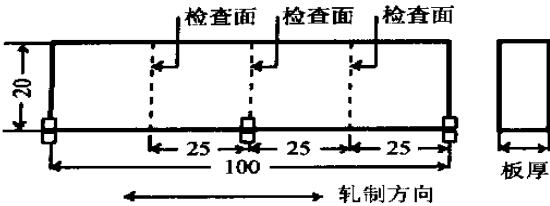


图 1 试样尺寸与检查面
Fig. 1 Specimen size and illustration of related inspecting profile

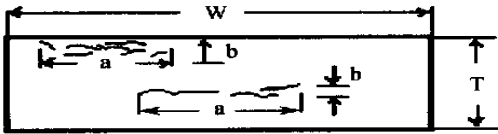


图 2 裂纹长度与宽度测量图
Fig. 2 Indication of crack length and width to be measured

表 2 试样横断面裂纹情况
Table 2 Details of crack inspected on specimen sections

试样号	夹杂物	开裂情况	断面	CSR/ %	CLR/ %	CTR/ %
1	极少	无	各断面	0	0	0
2	较多	HIC BP	2—1	2. 15	26. 47	5. 70
			2—2	0. 19	9. 68	1. 05
			2—3	0. 29	11. 52	1. 58
			平均值	0. 88	15. 89	2. 78
3	极少	无	各断面	0	0	0
4	最多	HIC BP	4—1	1. 14	14. 07	10. 16
			4—2	0. 80	11. 54	7. 48
			4—3	1. 59	29. 31	4. 68
			平均值	1. 18	18. 31	7. 44
5	较少	HIC	5—1	0	0. 76	0. 10
			5—2	0. 30	7. 17	1. 38
			5—3	1. 55	30. 42	6. 14
			平均值	0. 62	12. 78	2. 54

2. 2 NACE 溶液中的氢致裂纹

分析试样金相组织, 1, 3 号试样中未发现明显硫化物夹杂, 但 2, 4, 5 号试样中有硫化物夹杂, 氢致

裂纹即在此萌生。对经 NACE 溶液试验后的试样外观观察: 2, 4 号试样表面出现了多处氢鼓泡 (BP), 一般位于边角处, 4 号样氢鼓泡密度明显比 2 号样大。图 3a 即为 4 号试样中的鼓泡裂纹; 开始在夹杂物处萌生的裂纹见图 3b; 在夹杂物处萌生并已扩展的阶梯状裂纹见图 3c; 开始连接的阶梯状裂纹示于图 3d。由于试样中夹杂物的存在致使氢致裂纹呈现台阶状开裂。

3 讨论

3. 1 酸性环境中的氢致开裂

由于 HIC 与吸氢量有关, 且 pH 值大小影响钢的腐蚀, pH 值对 HIC 的影响规律是: pH> 6 后钢没有 HIC 倾向; 而当 pH< 6 后, 随 pH 下降钢中吸氢量增加, HIC 倾向也增加^[3]。目前我国采用 GB8650-88 “管线钢抗阶梯形破裂试验方法”来评价管线钢的抗 HIC 能力, 也有按照美国腐蚀工程师协会 (NACE) 标准进行 HIC 的实验室评价。采用 GB8650-88 的人工海水溶液进行试验均未发现裂纹和鼓泡, 而采用 NACE 溶液则出现了明显的氢致裂纹, 由于 NACE 溶液的 pH 值小于人工海水溶液, 在酸性环境中 H₂S 浓度增加, pH 值降低, 钢中的吸氢量增加, 因而加速了管线钢的开裂和扩展。说明含夹杂物的材料在酸性环境中的氢致开裂敏感性会增大。因此在 H₂S 浓度较大的酸性环境如西部油气井中应特别注意管线钢的抗 HIC 行为, 一般应按照 NACE (pH3. 5) 标准进行评价^[4, 5]。

3. 2 硫化物对氢致开裂的影响

管线钢在酸性环境中, 由于腐蚀反应所产生的氢不断进入基体, 而后在夹杂物处聚集并造成很大的氢压, 最终在夹杂物边缘处形成氢致裂纹。随着聚集氢的增多和裂纹的扩展, 相距较近的两平行裂纹会不断连接并继续扩展, 由于裂尖干涉增大, 易使裂纹弯成台阶状并逐渐形成较大的阶梯状裂纹。靠近表面的夹杂物处形成的裂纹随着聚集氢的进一步增多, 形成氢鼓泡。表 2 所列的 CSR, CTR, CLR 几项结果表明了夹杂物对开裂敏感性影响的定量意义。用文献 [4] 中 CLR 15%、CTR 3%、CRS 1. 5% 时材料对 HIC 不敏感性的标准来衡量, 1, 3 号试样含夹杂物极少, 故在两种溶液中不产生裂纹, 裂纹三率都为零, 因而对 HIC 最不敏感; 5 号试样虽有 MnS 等夹杂引发的裂纹, 但夹杂物不多, 也没有出现氢鼓泡, 故材料也对 HIC 不敏感; 4, 2 号试样都出现裂纹和鼓泡, 裂纹长度率都超过了 15%, 但 4 号样明显多于 2 号样, 故 HIC 敏感性最大。可见夹杂物界面是强的氢陷阱, 是裂纹的策源地, 夹杂物越多, 其氢致开裂越严重, 继

而对钢的韧性产生危害^[6]。

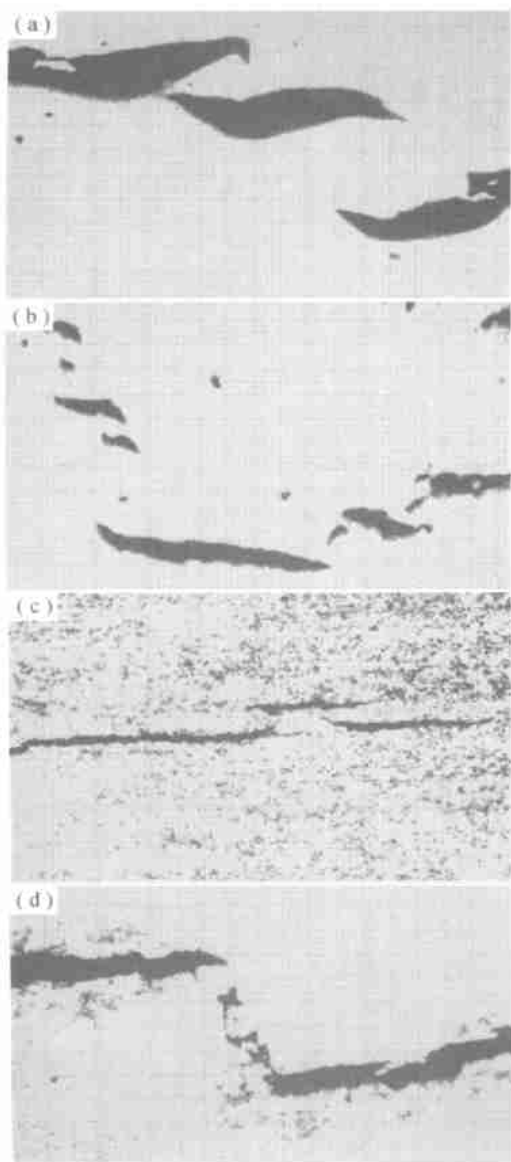


图3 裂纹形貌 100× (a) 氢鼓泡下面的裂纹;
(b) 夹杂物处萌生的裂纹; (c) 萌生并已扩展的裂纹;
(d) 连接成大裂纹的阶梯状裂纹

Fig.3 Crack morphologies ×100

- (a) cracks underneath hydrogen blistering;
(b) Cracks initiating at inclusions;
(c) Growing cracks that initiate at inclusions;
(d) Coalesced long cracks with zigzag profile

夹杂物引起的氢致开裂首先决定于它的形态。由于管线钢的生产一般采用控制轧制工艺, 夹杂物在轧制过程中发生形变, 沿轧制方向形成线状或长条状, 从而导致管线钢性能的各向异性。管线钢中硫化锰夹杂物主要有三种形态: Ⅰ型 MnS 呈球状, 若脱氧不充分时, 当钢中含氧量大于 0.02% 时形成, 在沸腾钢中出现这种形态; Ⅱ型 MnS 呈枝晶间共晶形式, 当钢中

含氧量低于 0.01% 时形成, 即一般镇静钢中具有这种形态; Ⅲ型 MnS 呈八面体不规则角状形态, 当钢中经过完全脱氧并加入足够量的 C, Si, Al 等合金元素时形成。基于 MnS 的不同形态特点, 在轧制过程中, Ⅰ型和 Ⅱ型 MnS 变成椭圆形, 而 Ⅲ型 MnS 在轧制时将转动到轧制平面方向上形成条带状, 故 Ⅲ型 MnS 具有更大的危害性。本试验观察到 MnS 夹杂物呈明显带状并具有方向性。一般认为位错是氢陷阱^[7], 在轧制过程中位错密度会增加, 位错周围的弹性应力场将与氢原子交互作用形成 Cottrell 气团, 而位错又能带动气团一起运动, 当异号位错相遇时, 位错销毁, 这时位错上氢气团中的氢将被附近的陷阱所捕获, 并造成局部的氢浓度升高, 当带氢位错在运动中遇到更强的氢陷阱如 Ⅲ型 MnS 夹杂时, 位错就会把氢倾倒在陷阱中, 以便绕过障碍继续运动, 这就形成了氢的局部富集, 一方面会造成氢压在夹杂物处形成微裂纹, 另一方面又和裂纹尖端材料作用使尖端金属脆化, 从而加速裂纹的扩展。因此在含有 H₂S 成分的油气环境中, 要特别注意 Ⅲ型 MnS 夹杂物对管线钢的 HIC 的影响, 为了提高管线钢的抗 HIC 性能, 应尽量减少其含量, 并控制夹杂物形态。可通过以下措施来提高管线钢抗 HIC 能力^[8], 即 (1) 提高钢的纯净度; (2) 提高成分和组织的均匀性, 在降低硫含量的同时, 进行钙处理, 限制带状组织; (3) 细化晶粒; (4) 尽量降低碳含量, 控制 Mn 含量, 添加 Re, Cu, Ni 等。

4 结论

(1) 钢中硫化夹杂物的存在增大了氢致开裂的敏感性, 夹杂物数量越多, 且呈明显带状时, 对材料抗氢致开裂能力影响越大, 应控制其含量及形态。

(2) 含硫化夹杂物的管线钢在人工海水溶液 (pH8.1~8.3) 中腐蚀不出现氢致开裂, 而在 NACE 溶液 (pH3.5) 中腐蚀氢致开裂敏感性增大。

(3) 在含 H₂S 成分的酸性油气环境使用的管线钢抗氢致开裂的评价, 建议采用美国腐蚀工程师协会 (NACE) 标准进行氢致诱导开裂试验。

参考文献

- [1] GB8650-88. 管线钢抗阶梯破裂试验方法. 1988, 1—10.
- [2] NACE standard T M 0284-87 Item No. 53050.
- [3] [日] 小若正伦. 金属的腐蚀破坏与防护技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988, 219.
- [4] 姜放, 饶威. 酸性环境中压力容器用钢及腐蚀防护新发展 [J]. 天然气工业, 1999, 19 (1): 94-97.
- [5] Revie R W. Hydrogen-Induced Cracking of Line Pipe Steels Used in Sour Service [J]. Corrosion, 1993, 49 (7): 531—535.

定的间隙,故形成一些组织疏松,当材料在循环加载条件下,在孔洞处首先形成局部应力集中,在孔洞边缘处就有可能萌生出裂纹,后经扩展导致断裂。

表1的测量结果表明,当样品的断口表面的结晶学小面为111滑移面时,即材料的变形方式以八面体滑移为主时,单晶材料的寿命长。而当断口表面的结晶学小面为001滑移面时,即材料的变形方式以立方体滑移为主时,单晶材料的寿命短。这是由于在单晶高温合金的面心立方体中, γ/γ' 的位向关系匹配很好,八面体滑移系上位错运动所受阻力大的缘故。

4 结论

(1) 用图像测量标定法对DD3镍基单晶高温合金的热机械疲劳断口表面上的结晶学小面的取向进行了测定,证明此方法可行。

(2) 生长方向接近[001],及[111]试样的断口结晶学小面取向为111,生长方向接近[137]试样的断口结晶学小面取向为001。

(3) 结晶学小面取向为111时,材料变形方式为八面体滑移,此时材料具有较高的热机械疲劳寿命;而小面取向为001时,材料变形方式为立方体滑移,此时材料热机械疲劳寿命较低。

参考文献

- [1] Wart J A, Robetson. Metallograph, 1982, 15 (4): 367—381.
- [2] Piazzesi G P. J Phys (E), 1973, 6: 392—396.
- [3] 王建平. 材料工程, 1989, (4): 23.

收稿日期: 2001-08-28;

作者简介: 王建平(1963-),男,学士,高级工程师,联系地址: 北京市海淀区海淀西大街36号512室(100080)。

(上接第39页)

- [6] 曾光廷. 非金属夹杂物与钢的韧性研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18 (2): 87—90.
- [7] 肖纪美, 褚武扬. 环境断裂机理及控制措施[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20 (1): 5—8.
- [8] 李鹤林. 天然气输送钢管研究与应用中的几个热点问题[J]. 中国机械工程, 2001, 12 (3): 349—352.

基金项目: 教育部重点实验室访问学者专项基金资助项目; 甘肃省自然科学基金资助项目(ZQ-95-019); 甘肃省兰州市甘肃工业大学科研基金资助项目

收稿日期: 2001-08-16

作者简介: 周琦(1963-),女,副教授,硕士。主要从事管线钢的氢致开裂及焊接韧性研究,联系地址: 甘肃工业大学材料学院(730050)。

欢迎订阅 2003 年度《无损检测》

《无损检测》系全国无损检测学会会刊及学会对外交流指定用刊。近年来被评为中国科协、国家机械行业以及上海市优秀科技期刊,在国内外颇具影响。

《无损检测》是一本集科学性、先进性、实用性于一体的应用技术期刊。本刊坚持普及与提高相结合,理论联系实际,面向生产、面向科研、面向行业的办刊宗旨,内容注重实用、有效,及时报道国内外无损检测行业的新成果、新技术、新工艺、新经验以及行业技术动态,内容包括超声、射线、电磁涡流、磁粉、渗透、声发射、红外、微波以及应力测定等。本刊主要栏目有科研成果及理论研究、综述、试验研究、实践经验、专题讲座、专题论坛、标准化、争鸣园地、教育培训资格认证、读者信箱、索引以及信息与动态等。本刊读者对象为工厂企业、大专院校及科研院所的无损检测工作者、工艺设计人员和技术管理人员。

《无损检测》国内外公开发刊,月刊(每月10日出版),大16开本,彩色胶印,2003年内心将从48页增至56页,订价仍为6.00元/册,全年72.00元,由全国各地邮政局(所)征订,邮发代号:4-237。欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅2003年《无损检测》。漏订者请与本刊编辑部联系,地址:上海市邯郸路99号,邮编:200437,电话:(021) 65556775-361,电子信箱:ndt@mat-test.com。

全国中文核心期刊

美国化学文摘(CA)收录核心期刊

中国科学引文数据库来源期刊

2003年《塑料工业》征订启事

《塑料工业》是国内外公开发行的中央级塑料专业技术刊物,1970年创刊,由中蓝晨光化工研究院、国学受力结构工程塑料工程技术研究中心、中国工程塑料工业协会树脂改性及合金专委会、全国合成树脂及塑料工业信息总站出版。本刊以技术性与信息性、合成工艺与加工应用相结合为其特色。主要栏目有:工业评述、合成工艺与工程、树脂改性及合金、成型加工与设备、材料性能与应用、物化分析与测试、塑料助剂与配混、新技术与产品开发,每期有国外塑料动态、国内塑料市场、中国塑料专利,每年有一篇国外塑料工业进展。《塑料工业》2003年为月刊,大16开,140页,每月20日出版,全年12期定价120元。邮发代号:62-71。联系电话:028-85570801,8555816,传真:028-85570801, www.plast-ind.com.cn, E-mail: office@plast-ind.com.cn。