

冷变形对国产 X70 管线钢硫化氢应力腐蚀开裂的影响

Effect of Cold Work on Sulfide Stress Corrosion Cracking
for Domestic Pipeline Steel X70

李云涛¹, 杜则裕¹, 何晓东²

(1 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072; 2 河北工业大学机械学院, 天津 300130)

LI Yun-tao¹, DU Ze-yu¹, HE Xiao-dong²

(1 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University,
Tianjin 300072, China; 2 School of Mechanical Engineering,
Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

摘要: 采用慢应变速率法 SSRT (Slow Strain Rate Test) 测试了在含 H₂S 的介质中不同冷变形度条件下管线钢 X70 的硫化氢应力腐蚀开裂 (SSCC) 性能。结果表明, 冷变形度是影响国产 X70 管线钢 SSCC 的重要因素之一。冷变形促进了材料局部微观缺陷内能的增加, 这些缺陷所在的位置, 往往是氢易被捕捉的地方, 造成氢的聚集, 微观变形将会促进裂纹的萌生和扩展。同时, 随着冷变形度的增加, 冷变形造成的位错等缺陷使强度进一步增大而韧性降低。最终氢与应力的交互作用导致 X70 管线钢抗 SSCC 性能下降。

关键词: 国产 X70 管线钢; 冷变形; SSCC; 氢陷阱

中图分类号: TG142; TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 01-0016-04

Abstract: SSRT (Slow Strain Rate Test) was adopted to study the effect of cold work on the SSCC (Sulfide Stress Corrosion Cracking) of pipeline steel X70 in the sulfide solution. The results show that the cold work plays an important role in corrosion of high strength pipeline steels, it will bring about a deal of microstructure change all that are in state of higher energy. Hydrogen atoms aggregate easily on those locations, and hydrogen permeation increases. Meanwhile, higher strength caused by cold work is increased, but toughness is decreased. Finally, the corrosion resistance for domestic pipeline steel X70 is decreased by the interaction of stress and hydrogen.

Key words: domestic pipeline steel X70; cold work; SSCC; hydrogen trapping

管道输送石油或天然气是最经济和最安全的运输方法。在未来 10 年内, 我国将建成 14 条油气输送管道, 总长超过万公里的油气管输送格局, 预示着我国即将迎来油气管道建设的高峰期^[1-2]。

输气管道的服役条件多为潮湿环境, 输送介质含 H₂S、酸性物质较多。腐蚀是影响管道系统可靠性及使用寿命的关键因素, 其中硫化氢应力腐蚀 (SSCC) 是管线钢腐蚀的重要形式之一。它不仅造成因穿孔而引起的油、气、水的泄漏, 而且往往会造成重大的经济损失、人员伤亡、环境污染以及油气输送中断。我国的一些油气田含 H₂S 和 CO₂ 很高。尽管许多研究者在管道腐蚀方面作了大量的工作^[3-5], 但是, 针对西气东输用钢——国产 X70 管线钢的研究甚少, 为此, 本研究采用慢应变速率法测试在含 H₂S 的介质中, 不同冷变形度条件对国产高强度 X70 管线钢 SSCC 性能的影响。

1 试验条件及过程

采用 SSRT 法研究冷变形度对 X70 管线钢 (其化学成分见表 1) 的 SSCC 影响。不同冷变形度通过冷轧到预定厚度实现, 以 10% 的幅度使冷变形度由 0% 到 70%。不同程度的冷变形 X70 管线钢力学性能如表 2 所示。

试验方法: 采用 SSRT 测试法;

试验设备: 采用型号为 SERT-5000 慢应变速率应力腐蚀试验机;

试验介质: 5% NaCl 水溶液 (经高纯 N₂ 充分除氧) + H₂S (由 FeS 与 HCl 化学反应生成), H₂S 浓度用碘量法测试;

试验温度: 24 ± 3 ;

试样尺寸及形状: 用于确定应变速率的 SSRT 试样如图 1 所示;

表 1 试验用管线钢化学成分 (质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of pipeline steels (mass fraction/%)

Materials	C	Si	Mn	P	S	Nb	V	Ti	Cu	Ni	Al	Cr
X 70	0.08	0.23	1.17	0.018	0.002	0.036	0.037	0.022	0.028	0.024	0.005	0.024

表 2 冷变形管线钢的力学性能

Table 2 The mechanical properties of cold worked pipeline steels

No.	Cold work / %	α_t / M Pa	σ_b / M Pa	δ / %	HRC
A1	0	565	634	20.0	5.8
A2	10	602	709	15.8	12.3
A3	20	727	753	12.9	16.2
A4	30	809	838	11.4	18.9
A5	40	856	867	10.2	21.1
A6	50	901	916	8.9	26.4
A7	60	945	956	8.8	27.1
A8	70	992	1035	7.3	27.7

2 冷变形对 SSCC 影响试验结果

当冷变形度为 20% 时 (图 2 所示), 管线钢试样在空气介质中、100% H₂S 溶液中、NACE 溶液 (即 5% NaCl+ 0.5% CH₃COOH+ 饱和 H₂S) 中断裂应变值分别为 12.5%, 4.9%, 2.2%; 当冷变形度为 70% 时, 在空气介质中、100% H₂S 溶液中、NACE 溶液中断裂应变值分别为 7.5%, 4.6%, 1.1%。

当试验介质均为 35% H₂S 溶液时 (图 3 所示): 冷变形度为 20% 的管线钢 X70 试样经过预先 72h 浸泡与未经过浸泡的 SSRT 断裂应变值分别为 5.6%, 8%; 冷变形度为 70% 的管线钢 X70 试样经过预先 72h 浸泡与未经过浸泡的 SSRT 断裂应变值分别为 2%, 4.8%。

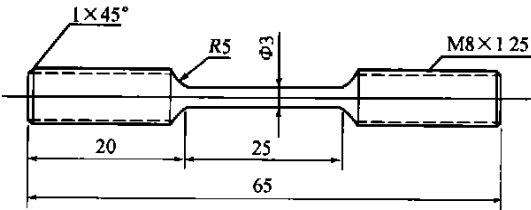


图 1 用于 SSRT 的试样
Fig. 1 The specimen of SSRT

试验过程: 应变率为 $1.24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 的试验条件下, SSRT 试验前, 首先用 600# 砂纸打磨试样, 用无水乙醇清洗, 然后用去离子水清洗, 最后用介质溶液冲洗并吹干。此时测量并记录试样的原始尺寸。随后以不同的应变率进行慢应变率应力腐蚀试验, 直至试样断裂。试验结束后, 立即将试样取下, 用去离子水冲洗多次, 再用乙醇清洗并吹干。测量试样标距长度的变化。采用相同的试样, 每种试验重复三次以便取平均值。

对断裂后的试样首先进行定性判断, 用金相显微镜检查试样是韧性断裂还是过早的脆性断裂, 以便确定试样是否为腐蚀断裂。经过检测发现试验材料的断口在扫描电镜下存在晶界小刻面准解理断口, 且试样呈脆断形态, 没有明显颈缩, 裂纹有明显的分支, 故所检验试样为 SSCC 断裂。

由于材料断裂时的延伸率 (δ , %) 和断面收缩率 (ψ , %) 是衡量材料塑性的两个重要指标, 很多材料中含有氢时或在氢环境中拉伸时, δ 和 ψ 都有显著的下降, 其中断面收缩率 (ψ , %) 变化更显著, 因而本试验结果用其变化率来表征材料的氢脆敏感性, 进而反映 SSCC 性能。

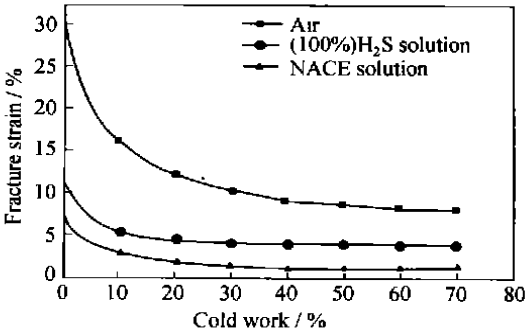


图 2 不同介质中试样冷变形量与断裂应变的关系
Fig. 2 The effects of cold work on the ductility for specimens in different media

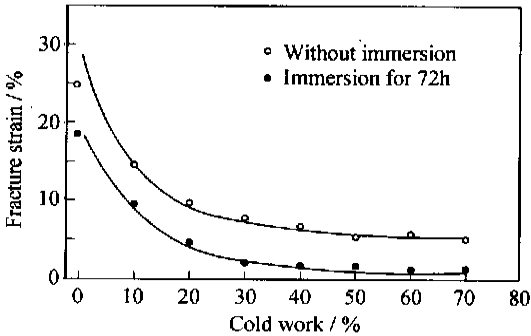


图 3 冷变形量与断裂应变的关系 (预先浸泡 72h 与未经浸泡)
Fig. 3 The effects of cold work on the ductility for specimens (with and without 72h prior immersion)

通过试验分析揭示出:

(1) 不同介质中, 即使相同的冷变形度, 其 SSCC

性能也不相同, 并且随着介质中 H_2S 浓度的增加而抗 SSCC 性能减弱;

(2) 试样经过浸泡与未经过浸泡有着明显不同的试验结果, 浸泡后的试样抗 SSCC 性能减弱;

(3) 冷变形度越大, 在 SSRT 加载过程中塑性损失越大。

从微观尺度而言, 如图 4 所示, 适中的冷变形量 (20%) 的裂纹, 断口几乎全部是脆断失效, 在一定的位置有微孔的聚集, 一旦裂纹产生, 它将沿着某一特定的晶面扩展。当冷变形量为 70% 时 (图 5), 试样断口处沿冷变形方向有二次裂纹和微孔聚集。

试验结果表明: 氢引起的塑性损失大小与很多因素有关。同样条件下, 拉伸速率越慢, 塑性损失越大; 对同一钢种, 其强度越高, 氢致塑性损失越大; 浸泡的试样较未浸泡的试样塑性损失大。氢致塑性损失和氢的扩散、富集以及氢与位错的交互作用有关。

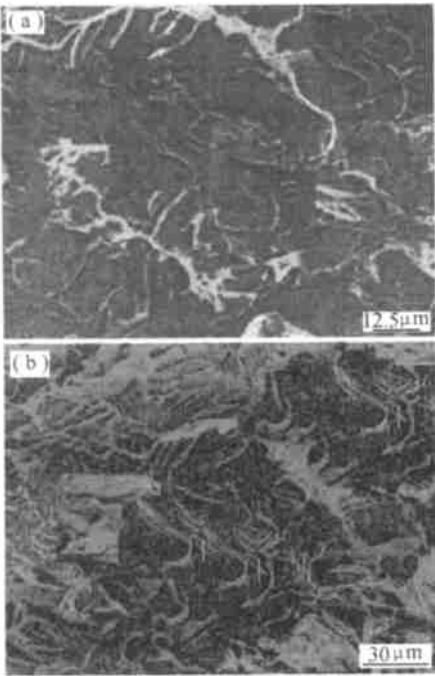


图 4 20% 冷变形 X70 管线钢的 SSCC 断口形貌
(a) 未经酸性环境中浸泡;
(b) 在酸性环境中浸泡 72h

Fig. 4 Fracture morphology of SSCC for 20% cold worked pipeline steel X70 (a) before immersion in H_2S gas environment for 72h; (b) after immersion in H_2S gas environment for 72h

图 4a, b 与图 5a, b 断口形貌形成的条件不同, a 图试样未经过在酸性环境中浸泡, b 图试样经过 72h 浸泡。浸泡后的断口形貌存在大量的微裂纹等。因为浸泡的作用相当于预充氢, 于是扩散到样品中的氢容易引起材料塑性损失, 同时氢在材料中的聚集, 使得随后的试验中氢在钢材中达到饱和状态所需要的时间减少, 最终表现出较强的氢脆敏感性。并且浸泡液含氢的浓度越高, 其塑性损失越大。

3 试验结果分析

3.1 冷变形对氢陷阱的影响

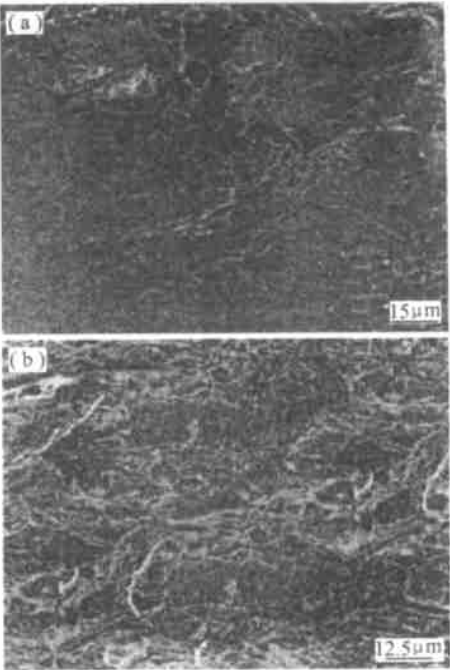


图 5 70% 冷变形 X70 管线钢的 SSCC 断口形貌
(a) 未经酸性环境中浸泡;
(b) 在酸性环境中浸泡 72h

Fig. 5 Fracture morphology of SSCC for 70% cold worked pipeline steel X70 (a) before immersion in H_2S gas environment for 72h; (b) after immersion in H_2S gas environment for 72h

管线钢在 H_2S 介质中时, 因 H_2S 还原会在材料表面产生原子状态的氢, 氢的产生依赖于环境及材料表面状态, 而氢的扩散主要受位错密度、材料的微观结构及应力状态影响。材料表面不存在腐蚀产物或薄膜时, 氢的吸收会增强。随着冷变形的增强氢离子越易还原, 因为冷变形造成的表面氢原子的吸收会增加钢内部的氢浓度梯度, 并且氢脆效应将会增大。在 SS-RT 过程中, 慢应变加载会为氢在金属表面聚集创造条件, 因大量的冷变形导致增加了滑移台阶、空位密度、位错密度 (图 6 所示) 和亚晶 (图 7 所示)^[6-8]。

因此, 随着管线钢冷变形度的增加, 造成材料内位错密度的增加及亚结构的变化, 将使金属发生强烈的加工硬化, 即变形抗力增大, 抗腐蚀能力减弱。

3.2 氢陷阱对 SSCC 的影响

位错是氢陷阱的重要形式之一^[9-11]。一方面, 当位错在滑移过程中, 如果滑移面上有障碍物 (例如晶界、杂质等) 阻碍了它的运动, 将会在障碍物前产



图 6 金属塑性变形形成的位错

Fig. 6 Dislocation caused by plastic deformation

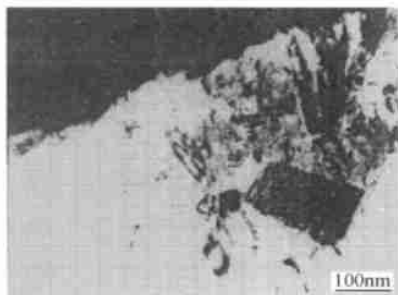


图 7 金属塑性变形形成的亚晶

Fig. 7 Sub-cell caused by plastic deformation

生塞积, 形成塞积群。此时, 在外力作用下, 位错群就要反抗障碍物的作用力而做功, 结果在塞积群端部产生了应力集中区, 其作用于障碍物的力可大于外加应力的几倍。如果在应力集中区内所积累的应变能足以破坏原子间结合键时, 便产生裂纹成核。随后, 随着在 H_2S 介质中形变过程的发展, 有的位错不断消失到裂纹中, 有的位错与氢相互作用, 捕获大量的氢, 这样在氢压与应力集中的双重作用下, 裂纹就不断扩大, 一旦此裂纹长度达到临界尺寸时, 则裂纹便失稳扩展直到最终断裂。

另一方面, 在材料微观表面上由于冷变形造成了大量位错等缺陷, 这些地方往往成为腐蚀孔的成核处。此时位错缺陷将降低腐蚀孔的形核能, 从而加速腐蚀速度。

3.3 氢与应力交互作用对 SSCC 的影响

H_2S 本身是一种毒化剂, 能促进氢的进入, 因而在 H_2S 中浸泡时进入样品的氢的逸度高, 当在夹杂物附近形成的氢压大于临界值时就会产生裂纹。

应力的主要作用是使金属发生应变, 产生滑移, 促进 SSCC 裂纹形核、扩展直至断裂。在不同的材料-腐蚀介质体系中, 应力表现和作用方式是不同的。

在 SSRT 过程中因载荷的作用使表面膜破裂, 从而渗透的氢量增多, SSRT 为氢向氢陷阱处扩散比常规拉伸提供了更长的时间。SSRT 将产生大量变形结构, 此处是氢易聚集的地方。

4 结论

(1) 随着冷变形度的增加, 国产 X70 管线钢的 SSCC 抗力下降。

(2) 即使相同冷变形度的国产 X70 管线钢, 在不同的介质中其 SSCC 性能也不同, 且随着介质中 H_2S 浓度的增加抗 SSCC 性能减弱。

(3) 经过在酸性环境浸泡与未经过在酸性环境浸泡的国产 X70 管线钢 SSCC 性能研究试样有着明显不同的试验结果, 浸泡后的试样抗 SSCC 性能减弱。因为浸泡的作用相当于预充氢, 并且浸泡液含氢的浓度越高, 其塑性损失越大, 抗腐蚀能力越弱。

参考文献

- [1] 苗承武. 西气东输工程及其管线钢的选择[J]. 焊管, 2000, 23 (3): 26—31.
- [2] 潘家华. 西气东输工程[J]. 焊管, 2000, 23 (3): 21—25.
- [3] CHU W Y, WANG H L, HSIAO C M. The mechanism of slow crack growth and stress corrosion cracking in austenitic stainless steel [J]. Corrosion, 1984, 40 (9): 487—492.
- [4] KOBAYASHI Y, UME K, HYODO T. The resistance of welded linepipes to sulfide stress cracking [J]. Corrosion Science, 1987, 27 (10/11): 1117—1135.
- [5] F GUTIERREZ-SOLANA, A VALIENTE, J GONZALEZ, et al. Strain-based fracture model for stress corrosion cracking of low-alloying steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1996, 27 A (2): 291—304.
- [6] H HUANG, W J D SHAWO. Cold work effects on sulfide stress cracking of pipeline steel exposed to sour environments [J]. Corrosion Science, 1993, 34 (1): 61—78.
- [7] 褚武扬. 氢损伤和滞后断裂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 55, 189—253.
- [8] NAKAYAMA QUEN, LIANG CHENGHAO, AKASHI MASATSSUNE. Repassivation method for determining the critical potential for initiation of stress-corrosion cracking [J]. Corrosion Engineering, 1996, 45 (5): 298—304.
- [9] S B TIWARI, A K RAY, A MITRA, et al. Investigation on the mechanical degradation of a steel line pipe due to hydrogen ingress during exposure to a simulated sour environment [J]. Corrosion Science, 1995, 37 (6): 885—896.
- [10] H HUANG, W J D SHAW. Hydrogen embrittlement interactions in cold-worked steel [J]. Corrosion, 1995, 51 (1): 31—43.
- [11] B J BERKOWITZ, F H HEUBAUM. The role of hydrogen in sulfide stress cracking of low alloy steels [J]. Corrosion, 1984, 40 (5): 240—244.

收稿日期: 2003-07-07; 修订日期: 2003-11-21

作者简介: 李云涛 (1971-), 女, 在读博士后, 讲师, 从事的主要研究领域为管线钢的腐蚀性能研究, 发表论文近 30 篇, 联系地址: 天津大学材料科学与工程学院 (300072)。