

# X80 管线钢在酸性环境下的氢致开裂行为研究

张涛<sup>1,2</sup>, 王长朋<sup>1,2</sup>, 刘静<sup>1,2</sup>

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

**摘要:** 目的 研究 X80 管线钢在我国典型酸性环境(鹰潭土壤模拟溶液)下的氢致开裂行为。方法 采用电化学动电位扫描技术、慢应变速率拉伸实验和扫描电镜技术,分析氢在 X80 管线钢中的渗透行为、材料的放氢行为、电化学充氢对材料拉伸性能的影响以及材料断口的形貌。结果 通过氢渗透实验测得,在室温下,氢在 X80 管线钢中的氢扩散通量  $J_{\infty} = 7.31 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ,有效扩散系数  $D_{\text{eff}} = 5.36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,可扩散氢浓度  $C_0 = 7.64 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 。钢中的氧化铝类非金属夹杂及表面点蚀坑促进了氢致裂纹的萌生,充氢后试样发生穿晶断裂。随着充氢时间的增加,断口由韧性断裂转变为脆性断裂,氢致开裂敏感性增高。结论 X80 管线钢在我国典型酸性环境下(鹰潭土壤模拟溶液)具有较高的氢致开裂敏感性。

**关键词:** X80 管线钢; 氢致开裂(HIC); 酸性环境

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0048-05

## Hydrogen Induced Cracking Behavior of X80 Pipeline Steel in Acidic Environment in China

ZHANG Tao<sup>1,2</sup>, WANG Chang-peng<sup>1,2</sup>, LIU Jing<sup>1,2</sup>

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To investigate the hydrogen induced cracking (HIC) behavior of X80 pipeline steel in the typical acidic environment (simulated solutions of the acidic soil in Yingtan). **Methods** Using the potentiodynamic polarization curves, slow strain rate test (SSRT) and SEM technology, the behavior of hydrogen permeation, the behavior of hydrogen release, the influence of tensile properties after hydrogen charging and the fracture morphology were analyzed. **Results** According to the result of hydrogen permeation test, the hydrogen diffusion flux at room temperature was  $7.31 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ , the effective diffusivity of hydrogen was  $5.36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  and the diffusible hydrogen concentration was  $7.64 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$ . Moreover, the alumina nonmetallic inclusions and surface pitting promoted the initiation hydrogen induced crack, and the failure mode was transgranular cracking after hydrogen charging. With the increase of hydrogen charging time, the fracture morphology changed from ductile fracture to brittle fracture, and the sensitivity to HIC increased. **Conclusion** X80 pipeline steel had high sensitivity to HIC in the typical acidic environment (simulated solutions of the acidic soil in Yingtan).

**KEY WORDS:** X80 pipeline steel; hydrogen induced cracking; acidic environment

收稿日期: 2014-07-15; 修订日期: 2014-08-23

Received: 2014-07-15; Revised: 2014-08-23

作者简介: 张涛(1969—),男,重庆人,高级工程师,主要研究方向为材料环境腐蚀与防护。

**Biography:** ZHANG Tao(1969—), Male, from Chongqing, Senior engineer, Research focus: environmental corrosion and protection of materials.

与 X60 和 X70 管线钢相比, X80 管线钢具有更高的强度及韧性, 广泛应用于天然气、石油的输送<sup>[1-2]</sup>。然而, 在外加阴极电位的情况下, 环境中的氢和石油、天然气中的氢较易扩散到管材中, 产生氢致裂纹、应力腐蚀(SCC)等现象, 引发材料的断裂<sup>[3-4]</sup>。西气东输二线是我国首条引进境外天然气资源的战略通道工程, 管线全长 9102 km, 经过我国西部典型碱性盐渍及东南典型酸性环境。本文对 X80 管线钢在我国典型酸性土壤环境(东南鹰潭土壤)中氢致开裂行为的可能性和敏感性进行研究, 分析电化学充氢对材料力

学性能的影响, 对管线材料的选用、管线的断裂预测及服役管线的安全评价等提供理论支持。

1 实验

所用 X80 级管线钢由鞍钢提供, 成分见表 1。根据我国鹰潭土壤的主要成分和理化数据, 配制了我国典型酸性土壤模拟溶液, 成分见表 2。用冰醋酸调节 pH=4。

表 1 X80 管线钢化学成分  
Tab.1 Chemical composition of X80 pipeline steel

元素	C	Si	Mn	Mo	Ti	Nb	P	S
质量分数/%	0.044	0.227	1.779	0.235	0.018	0.095	0.010	0.004

表 2 鹰潭土壤模拟溶液化学成分  
Tab.2 Chemical composition of simulated solutions of the soil in Yingtan

成分	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	KNO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
质量浓度/(g · L <sup>-1</sup> )	0.044	0.227	1.779	0.235	0.004	600

氢渗透实验示意如图 1 所示。将 X80 管线钢试样加工成 0.35 mm 厚的薄片, 双面抛光除油后表面单面电镀镍, 未镀镍的一面作为阴极, 镀镍面为阳极。阴极侧溶液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 250 mg/L As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(毒化剂), 阳极侧溶液为 0.1 mol/L NaOH。控制阳极电位为 300 mV。在室温环境下, 测量阳极电流 *I* 随时间的变化曲线, 计算氢在钢中的扩散通量 *J<sub>∞</sub>*、有效扩散系数 *D<sub>eff</sub>* 及可扩散氢浓度 *C<sub>0</sub>*。

即放入鹰潭土壤模拟溶液中, 自腐蚀电位下, 拉伸试验的拉伸速率为 1×10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>。用 Quanta-200 型扫描电子显微镜对断口进行观察。

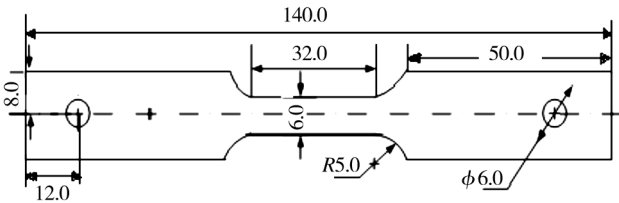


图 2 拉伸试样尺寸(单位:mm)  
Fig. 2 Dimension of tensile test specimen

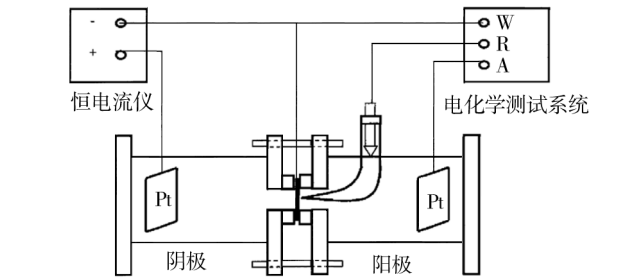


图 1 氢渗透实验示意

Fig. 1 Diagrammatic sketch of hydrogen permeation test

拉伸试样加工尺寸如图 2 所示, 厚度为 2.0 mm。电化学充氢后, 对试样进行慢应变速率拉伸试验(SS-RT), 充氢电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>, 充氢时间分别为 5, 10 h。对试样充氢完毕后, 用去离子水冲洗干净立

另取一组尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的试样进行电化学充氢后, 放入充满液体石蜡的注射器中, 静置到不再放出气泡为止, 根据注射器刻度测量放氢量。氢渗透实验和慢应变速率拉伸实验过程中均向溶液中通入纯度大于 99.9% 的 N<sub>2</sub> 进行除氧。

2 结果与分析

2.1 氢扩散行为分析

文中采用电化学渗透方法进行氢渗透实验, 以探

索氢在 X80 管线钢中的扩散行为,并计算氢在 X80 管线钢中的扩散通量  $J_{\infty}$ 、有效扩散系数  $D_{\text{eff}}$  及可扩散氢浓度  $C_0$ 。图 3 为 X80 管线钢的氢渗透曲线。

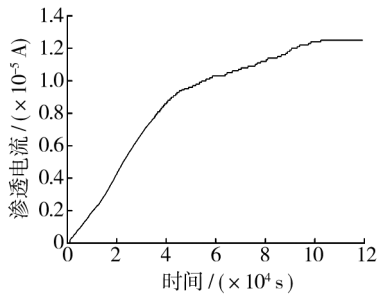


图 3 X80 管线钢氢渗透曲线

Fig. 3 Hydrogen permeation curve of X80 pipeline steel

实验中通过试样的氢量用饱和阳极电流  $I_{\infty}$  来测定,  $I_{\infty}$  与  $J_{\infty}$  之间的关系为<sup>[5]</sup>:

$$J_{\infty} = \frac{I_{\infty}}{FA} \tag{1}$$

式中:  $A$  为试样有效面积,  $\text{cm}^2$ ;  $F$  为法拉第常数,  $96500 \text{ C/mol}$ 。  $D_{\text{eff}}$  由式(2)计算得到<sup>[6]</sup>:

$$D_{\text{eff}} = \frac{d^2}{6t_L} \tag{2}$$

式中:  $d$  为试样厚度,  $\text{cm}$ ;  $t_L$  为滞后时间,  $\text{s}$ 。

$C_0$  由式(3)估算<sup>[7]</sup>:

$$C_0 = \frac{J_{\infty} \times d}{D_{\text{eff}}} \tag{3}$$

在氢渗透实验中,  $A = 1.77 \text{ cm}^2$ ,  $d = 0.056 \text{ cm}$ 。根据氢渗透曲线可知:  $I_{\infty} = 12.48 \text{ }\mu\text{A}$ ,  $t_L = 9750 \text{ s}$ 。根据式(1) — (3) 可得:  $J_{\infty} = 7.31 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ,  $D_{\text{eff}} = 5.36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $C_0 = 7.64 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 。

2.2 放氢行为分析

图 4 为 X80 管线钢不同条件下的放氢量。试样放氢量随着电化学充氢时间的增加而增加,说明试样

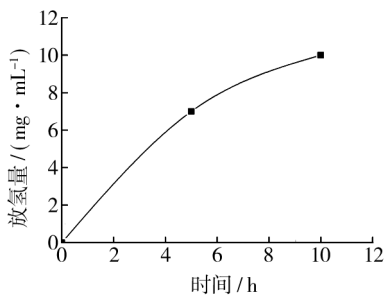


图 4 X80 管线钢不同条件下放氢量

Fig. 4 Hydrogen release amount curves of X80 pipeline steel at different conditions

内的氢含量随着电化学充氢时间的增加而增加。

2.3 电化学充氢对拉伸性能的影响

对 X80 管线钢静态充氢 5 h 和 10 h 后,自腐蚀电位下,在鹰潭土壤模拟溶液中进行 SSRT 实验,分析电化学充氢对拉伸力学性能的影响。不同条件下拉伸试样的力学性能见表 3。随着充氢时间的增加,材料的延伸率、断面收缩率及抗拉强度均不断降低,这是由于氢渗入到样品表层及材料内部造成不可逆氢损伤,导致材料表层及内部出现氢致微裂纹,大大降低了材料的综合力学性能。

表 3 X80 管线钢不同条件下拉伸性能

Tab. 3 Tensile properties of X80 pipeline steel at different conditions

充氢时间/h	延伸率/%	断面收缩率/%	抗拉强度/MPa
0	8.02	50.24	720.5
5	5.85	34.51	700.6
10	3.45	21.38	618.1

2.4 断口分析

图 5 为 X80 管线钢不同条件下的拉伸断口形貌。由图 5a 可知,未充氢试样在空气中的拉伸断口附近出现明显的杯锥状颈缩现象,微观断口形貌是均匀等轴韧窝,为韧窝-微孔聚集型断裂。材料在微区范围内发生塑性变形,在材料内部夹杂物、晶界等位置产生位错塞积,进而形成显微孔洞,微孔经形核、长大、聚集直至相互连接而导致缩颈和断裂。由图 5b 可知,试样静态充氢 5 h 后拉伸断口出现轻微缩颈现象,微观形貌主要是韧窝+撕裂棱,为韧性断裂特征。相对图 5a,此断口不平齐,韧窝密度减小,韧窝孔洞增大,断口不均匀性增强。由图 5c 可知,试样充氢 10 h 后拉伸宏观断口无颈缩现象,断口表面分为若干断裂平台,断口处存在较大裂纹,将部分断口与基体分离。断口微观形貌出现明显河流状解理断裂形貌,这是因为解理过程中有较多裂纹在平行的解理面上形成并扩展,其中相邻裂纹重叠部分的金属断开后裂面上形成台阶,为典型脆性断裂特征,表明此条件下材料的 SCC 敏感性增加。断口上出现较大二次裂纹,二次裂纹的产生是由于裂纹发生位错,形成位错贫化带并产生屏蔽作用,当裂纹再不能产生大量位错时,就会发生韧断向脆断的转变。断口上明显有裂纹产生,断口



裂纹周围出现大量撕裂棱,撕裂棱取向与裂纹取向一致,表现出较强的 SCC 敏感性。

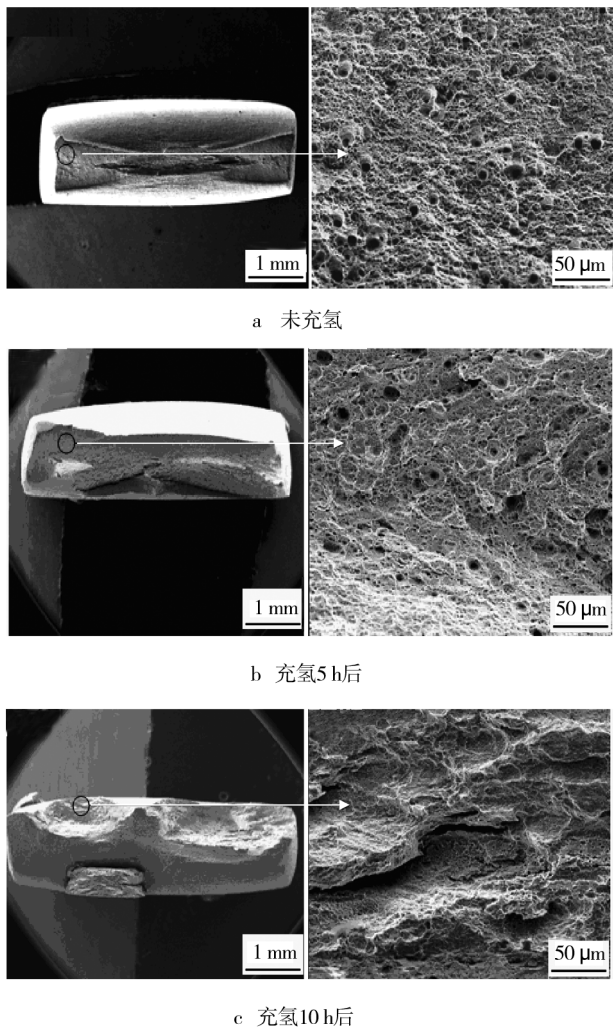


图5 X80 管线钢不同条件下断口形貌

Fig. 5 SEM morphologies of X80 pipeline steel fracture surface at different conditions

通过断口分析可知,试样充氢 10 h 后拉伸时表现出较高的 SCC 敏感性,因此对此条件下的拉伸试样断口侧面形貌进行观察,以探讨裂纹的萌生原因及裂纹扩展方式。

充氢试样在腐蚀介质中拉伸断口侧面存在微裂纹及蚀坑等表面缺陷,表明材料对氢致开裂具有一定敏感性<sup>[9]</sup>。由图 6a 可知,当环境中的氢进入缺陷管道材料内,X80 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中发生穿晶腐蚀开裂<sup>[10-11]</sup>。由图 6b 可知,拉伸试样断口侧面存在较多点蚀坑,在点蚀坑底部和周围出现大量微裂纹和腐蚀孔洞。这是因为由于环境中氢的渗入,破坏了金属表面腐蚀产物膜的致密性,使其厚度降低,最

终导致样品表面出现缺陷。在拉伸应力的作用下,表面缺陷会成为点蚀的活性点,在试样表面形核、扩展并逐渐成为点蚀坑。当有点蚀坑形成后,在点蚀坑底部及其周围因应力差形成腐蚀微电池,其中高应力区为阳极,低应力为阴极,应力差将导致阳极区优先溶解而形成微裂纹<sup>[12-14]</sup>。在拉伸断口侧面一些裂纹中存在非金属夹杂,如图 7 所示。EDS 能谱分析可知非金属夹杂主要为 Al 和 Si 的氧化物夹杂。研究发现,Al,Si 的氧化物夹杂在管线钢中较常见,而且夹杂往往成为裂纹源,尤其是氧化铝类夹杂<sup>[15-17]</sup>。这是因为氧化铝类夹杂本身硬度较高,在材料轧制过程中不易变形,其周围会产生较大畸变区而产生应力集中,此时与周围的低应力区形成局部微电池,导致夹杂物周围低应力区的基体金属发生阳极溶解而形成微裂纹;微裂纹又会作为氢陷阱捕获氢原子,其残余应力能够降低 SCC 应力门槛值,进而导致裂纹的出现<sup>[18]</sup>。

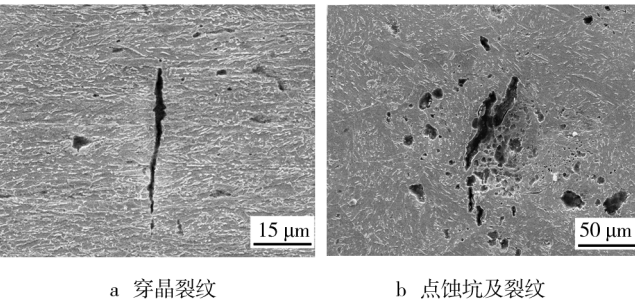


图6 断口侧面 SEM 照片

Fig. 6 SEM morphologies of the side near fracture surface

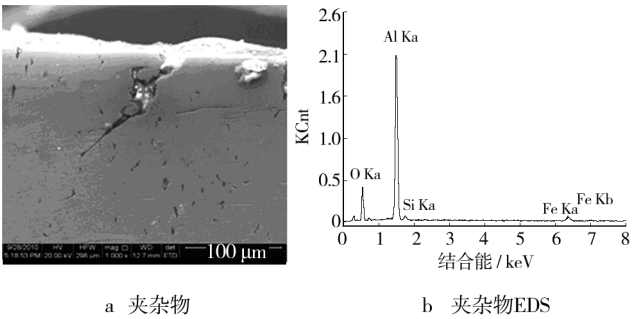


图7 X80 管线钢夹杂物及 EDS 分析

Fig. 7 EDS analysis of inclusions in X80 pipeline steel

综上所述可知,随着材料内部氢含量的增加,材料的力学性能降低,尤其是试样充氢 10 h 后拉伸时表现出较高的 SCC 敏感性;钢中的氧化铝类非金属夹杂及表面点蚀坑促进了氢致裂纹的产生;X80 钢在鹰潭土壤模拟溶液中发生穿晶应力腐蚀。

### 3 结 论

1) 室温条件下,氢在 X80 管线钢中的  $J_{\infty} = 7.31 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ,  $D_{\text{eff}} = 5.36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $C_0 = 7.64 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 。

2) X80 管线钢电化学充氢后在鹰潭土壤模拟溶液中发生穿晶应力腐蚀,钢中的氧化铝类非金属夹杂及表面点蚀坑促进了氢致裂纹的萌生。未充氢试样断裂以韧窝为主要特征,随着充氢时间的增加,断口由韧性断裂转变为脆性断裂,氢致开裂敏感性增高。

### 参考文献

- [1] 刘智勇,王长朋,杜翠薇. 外加电位对 X80 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中应力腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(11): 1434—1439.
- LIU Zhi-yong, WANG Chang-peng, DU Cui-wei. Effect of Applied Potentials on Stress Corrosion Cracking of X80 Pipeline Steel in Simulated Yingtan Soil Solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(11): 1434—1439.
- [2] LIANG Ping, DU Cui-wei, LI Xiao-gang, et al. Effect of Hydrogen on the Stress Corrosion Cracking Behavior of X80 Pipeline Steel in Ku'erle Soil Stimulated Solution[J]. International Journal of Minerals, 2009, 16(4): 407—413.
- [3] MOORE E M. Hydrogen Induced Damage in Sour, Wet Crude Pipelines[J]. Journal of Petroleum Technology, 1984(4): 613—618.
- [4] LIU Zhi-yong, LI Xiao-gang, DU Cui-wei, et al. Stress Corrosion Cracking Behavior of X70 Pipe Steel in an Acidic Soil Environment[J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2251—2257.
- [5] WANG S H. Hydrogen Permeation in a Submerged Arc Weldment of TMCP Steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002(77): 447—454.
- [6] KUMKU M, CHATTERJEE U K. Hydrogen Permeation and Hydrogen Content under Cathodic Charging in HSLA 80 and HSLA 100 Steels[J]. Scripta Materialia, 2001(44): 213—216.
- [7] YEN S K, HUANG I B. Hydrogen Permeation Tests in Laminates: Application to Grain/Grain Boundary of AISI430 Stainless Steel[J]. Corrosion, 2003(11): 995—1002.
- [8] 舒畅, 张帷, 苏艳. 海洋大气环境对钛合金 TA15 断裂韧度的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 54—57.
- SHU Chang, ZHANG Wei, SU Yan. Effect of Marine Atmosphere Environment on Fracture Toughness for TA15 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 54—57.
- [9] 褚武扬, 乔利杰, 陈奇志. 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. Fracture and Environment Fracture[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [10] HARH B A, BEAVERS J A. Low-pH Stress Corrosion Crack Propagation in API X-65 Pipeline Steel[J]. Corrosion, 1993, 49: 861—863.
- [11] 曹丽琴, 孙丽娜, 轩福贞. 激光辅助氮化工艺中的开裂行为研究[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 1—5.
- CAO Li-qin, SUN Li-na, XUAN Fu-zhen. Experimental Study on the Cracking Behavior in Laser-assisted Nitriding Process[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 1—5.
- [12] VAN B G, CHEN W, ROGGE R. The Role of Residual Stress in Neutral pH Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels: Pitting and Cracking Occurrence[J]. Acta Materialia, 2007, 55(1): 29—42.
- [13] CHU R, CHEN W, WANG S H, et al. Microstructure Dependence of Stress Corrosion Cracking Initiation in X-65 Pipeline Steel Exposed to a Near-neutral pH Soil Environment[J]. Corrosion, 2004, 60(3): 275—282.
- [14] 张慧霞, 曾华波, 邱日. 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  加速低合金钢海水腐蚀的主要影响因素研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 47—50.
- ZHANG Hui-xia, ZENG Hua-bo, QIU Ri. Main Influencing Factors to Accelerate Low Alloy Steel Corrosion in Seawater by Adding  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(6): 47—50.
- [15] ATKINSON H V, SHI G. Characterization of Inclusions in Clean Steels: a Review Including the Statistics of Extremes Methods[J]. Progress in Materials Science, 2003, 48: 457—520.
- [16] 刘成臣, 王浩伟, 杨晓华. 不同材料在海洋大气环境下的加速环境谱研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 18—24.
- LIU Cheng-chen, WANG Hao-wei, YANG Xiao-hua. Study of Accelerated Corrosion Test Environment Spectrum of Different Materials in Marine Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 18—24.
- [17] FERNANDES M, CHEUNG N, GARCIA A. Investigation of Nonmetallic Inclusions in Continuously Cast Carbon Steel by Dissolution of the Ferritic Matrix[J]. Materials Characterization, 2002, 48: 255—261.