

# 埋地管道在近中性 pH 和高 pH 环境中的应力腐蚀开裂\*

方丙炎 王俭秋 朱自勇 韩恩厚 柯伟  
(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘 要** 综述了埋地管道典型的高 pH 应力腐蚀开裂 (高 pH SCC) 与近十多年来发现和研究的近中性 pH 应力腐蚀开裂 (近中性 pH SCC) 的异同, 影响因素以及机理, 最后展望了埋地管道的未来研究方向。

**关键词** 管线钢, 应力腐蚀, 开裂, 阳极溶解, 氢脆

**中图法分类号** U177, TG172.9 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)05-0453-06

## THE STRESS CORROSION CRACKING OF BURIED PIPELINES IN NEAR-NEUTRAL-pH AND HIGH-pH SOLUTIONS

FANG Bingyan, WANG Jianqiu, ZHU Ziyong, HAN Enhou, KE Wei

Institute of Metal Research, State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: FANG Bingyan, Tel: (024)23915898, Fax: (024)23894149, E-mail: fangby@icpm.syb.ac.cn

Manuscript received 2000-07-08, in revised form 2000-11-26

**ABSTRACT** A review of the differences between high-pH and near-neutral-pH stress corrosion cracking of buried pipelines, influencing factors, and mechanisms has been made. The prospect for research in the future is also presented.

**KEY WORDS** pipeline steel, stress corrosion, cracking, anodic dissolution, hydrogen embrittlement

应力腐蚀开裂 (SCC) 往往是突发性的、灾难性的, 会引起爆炸、火灾之类事故, 因而是灾害最大的腐蚀形态之一。1965 年, 发生了第一起天然输气管道外部 SCC 事故<sup>[1]</sup>。自此以后, 数以千计的管线失效事故接连发生, 如美国<sup>[2]</sup>、澳大利亚<sup>[3]</sup>、加拿大<sup>[4]</sup>、巴基斯坦、前苏联和伊朗<sup>[5]</sup>相继有管线 SCC 事故报道。这些 SCC 发生在浓的碳酸盐和碳酸氢盐中, pH 值通常为 8—10.5、温度为 22—90 °C<sup>[6]</sup>, 常称为经典型 SCC。因其沿晶开裂, 故有时又称为沿晶应力腐蚀开裂 (IGSCC)。在过去的 30 多年里, 许多国家的研究者在实验室中对管线钢高 pH 值情况下的 SCC 问题展开了广泛的研究<sup>[6-17]</sup>。最近十几年在管道脱落涂层下发现几例穿晶应力腐蚀开裂事故 (TGSCC)<sup>[18-25]</sup>。TGSCC 一般发生在涂层受损、剥落和多孔渗水处, 因溶液较稀, pH 值为 6—8, 故常称低 pH-SCC, 或近中性 pH-SCC, 以区别浓碳酸盐碳酸

氢盐溶液中的 IGSCC。

我国目前正在准备建设西气东输工程——新疆至上海的天然输气管道, 全长 4200 km, 投资 1100 多亿元, 是仅次于三峡工程的又一重大基础工程。随着中俄、中哈跨国输油输气管道建设的逐步来临, 加强对油气管道技术方面的研究尤为必要和重要, 其中对管道 SCC 的研究就是一个突出问题。本文拟概述两种开裂形式及其裂纹萌生和扩展机理。

### 1 管线钢在近中性 pH 值溶液中和高 pH 值溶液中 SCC 的特征

#### 1.1 IGSCC 的特征

(1) 裂纹沿与管道轴向平行发生沿晶开裂<sup>[26]</sup>; 高 pH 值和近中性 pH 值溶液中 SCC 的一个不同之处是裂纹扩展的方式。高 pH 值溶液中 SCC 一般产生沿晶开裂, 称其为 IGSCC。这些裂纹非常狭窄。

(2) 裂纹在外表面, 主要是在管道的下底侧形核; 由于管道 SCC 与所处的环境、力学及本身的冶金条件有关, 经大量的研究发现, 管道失效多发生在距压缩站 1 到 2 个控制阀处, 该部位的压力和压力波动较稍远的下游部位

\* 中国科学院百人计划、国家重点基础研究专项经费联合资助  
G19990650

收到初稿日期: 2000-07-08, 收到修改稿日期: 2000-11-26

作者简介: 方丙炎, 男, 1974 年生, 博士生

的要高<sup>[10]</sup>.

(3) IGSCC 要求有严格的电位、温度、 $\text{HCO}_3^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$  离子浓度以及 pH 值范围. 在能发生 TGSCC 的 pH 值和  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$  离子浓度下不能发生 IGSCC. IGSCC 要求有较高的  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$  离子浓度, pH 值在 8—10.5. 发生 IGSCC 的电位区间为 -0.625—-0.425 V(SCE), 温度为 22—90 °C. 在这一 pH 值、温度和电位区间内, 管线钢处于活化钝化状态, 开裂是阳极溶解型应力腐蚀. 裂纹通过裂尖膜破裂 (由于裂尖滑移台阶的形成) 和再钝化交替进而向前扩展. 在 IGSCC 情况下, 总是形成薄的磁铁矿 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 膜, 出现少量碳酸铁常被并入磁铁矿膜. 这些膜与裂纹两边结合得很牢靠并可有效地阻止裂纹两边的溶解, 因此 IG 裂纹较窄且较短.

## 1.2 TGSCC 的特征

(1) 一般在近中性 pH 值 SCC 产生的裂纹是穿晶的, 因此常称为 TGSCC<sup>[20-22,27]</sup>. 裂纹侧壁发生腐蚀, 裂纹显得比高 pH 值 SCC 裂纹要宽得多. 然而裂纹一般随其变深而变窄. 裂纹路径的不同 (沿晶与穿晶对比) 是受不同的环境和钢的敏感性影响所造成的结果.

(2) 在自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  附近电位变化 ( $\approx \pm 0.15$  V) 不会影响 SCC 的敏感性<sup>[20,21]</sup>.

(3) TGSCC 没有典型的电位衰减<sup>[20,21]</sup>, 与 IGSCC 不同.

(4) 开裂时材料的韧性一般不出现明显降低<sup>[20,21]</sup>.

(5) 在 5—45 °C, 温度影响没有必然趋势<sup>[21]</sup>, 但倾向于发生在较冷的地区, 这里地下水中  $\text{CO}_2$  的浓度较高,

IGSCC 裂纹的扩展速度随温度下降按指数规律下降.

(6) 应力腐蚀敏感性随应力<sup>[20,22]</sup>、表面粗糙度<sup>[20]</sup>的增加而增加.

(7) 裂纹扩展比由 Faraday 定律计算的至少高 1 个数量级<sup>[22]</sup>.

(8) 对 TGSCC, 已发表的资料表明, 很难在实验室进行模拟. 几家公司所采用的水样中碳酸、盐 (如碳酸氢盐、硫酸盐、氯化物) 含量差别较大<sup>[4,28,29]</sup>. 故 TGSCC 无特定的环境条件. 但通常认为在稀溶液中易发生 TGSCC, pH 值在 6.5 附近. 发生 TGSCC 时涂层和管道表面形成了数量较多的碳酸铁.

关于管线钢在近中性 pH 值和高 pH 值溶液中 SCC 的比较见表 1.

## 2 影响 SCC 的因素

产生 SCC 必须同时具有几个条件, 即特定的环境 (包括介质成分、浓度、杂质和温度), 足够大的拉伸应力 (超过某极限值), 特定的合金成分和组织 (包括晶粒大小、晶粒取向、形态、相结构、各类缺陷、加工状态等).

### 2.1 环境因素

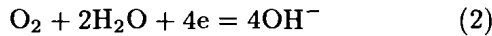
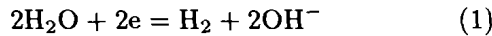
1965 年发生第一起天然输气管道 SCC 时, 一些物质如硝酸盐、磷酸盐和氢氧化物曾被认为是引发性介质. 因这些物质是钝化剂, 可使碳钢发生 SCC. 然而从未发现管道失效部位涂层脱落处硝酸盐和磷酸盐比地下水中最低值还高, 这说明硝酸盐和磷酸盐不是 SCC 的引发性物质. 70 年代早期, 发现浓碳酸盐、碳酸氢盐可使管线钢产生 SCC<sup>[6]</sup>, 并证实了管线表面碳酸盐的浓度<sup>[2]</sup>.

表 1 IGSCC 和 TGSCC 的比较<sup>[30]</sup>  
Table 1 Comparison between IGSCC and TGSCC of pipeline<sup>[30]</sup>

Pipeline	IGSCC	TGSCC
Location	(a) Typically within 20 km downstream of compressor (b) Typically where discharge gas temperature exceeds 35 °C	(a) Not restricted to any particular location (b) Not dependence on gas discharge temperature
Corrosive environment	Laboratory solutions typically used to simulate cracking are concentrated 1 N carbonate/bicarbonate of pH near 9.5	Solution associated with cracking in the field is dilute, low conductivity, near neutral pH trapped waters
Crack morphology	Intergranular	Transgranular
Crack orientation	Longitudinal	Longitudinal
Numerous surface cracks	Yes	Yes
Linking of crack	Yes	Yes
Patches of cracks	Yes	Yes
Corrosion of crack faces	No	Yes
Corrosion of pipe	Usually not	Sometimes
Width of potential range	Narrow (<100 mV)	Probably (>100 mV)
P/S potential, CCS	-722 mV	Native potential
Temperature dependence	Arrhenius behavior	Not established
Crack appearance	Cracks show little evidence of secondary corrosion	Crack with substantial secondary corrosion

2.1.1 阴极保护 (CP) 和 pH 值 通常对埋地管道施加 CP, 可减缓局部腐蚀和均匀腐蚀. 然而过保护可使氢较易析出, 导致氢进入钢中引起氢脆.

无阴极电流时,  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  缓冲溶液间存在着平衡, pH 值保持在 6—7 之间, 施加 CP 时所观察到的 pH 值较高是由于  $\text{OH}^-$  在金属表面富集, 其反应为



$\text{OH}^-$  在钢表面积累导致 pH 升高和  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  溶液浓缩, 使碳钢有钝化的趋势. 实验室常用 1 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{ N NaHCO}_3$  (当量浓度) 溶液模拟这一环境. 文献 [31] 指出, 当电位在  $-0.85 \sim -1.1 \text{ V}$  (相对饱和  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  电极) 或  $-0.52 \sim -0.78 \text{ V}$  (相对氢电极) 时, 埋地结构件将受到足够的保护. 实际上金属缺陷和涂层孔隙两侧电位变化较大, 常会使材料的电位落在 SCC 敏感区 [31]. 因此 Parkins 指出: 若管道未加 CP, 可能不会发生 SCC, 因为  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  环境不能产生或者管道表面电位在产生 SCC 的临界电位之外 [32]. 高 pH 值 SCC 发生的电位区间在 100 mV 范围以内, 75 °C 时以  $-722 \text{ mV}$  (相对饱和  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ) 为中心, 当温度下降时, 电位正移, 在极化曲线上这一电位区间表现为活化钝化过渡区 [33]. 高 pH 值 SCC 发生在有限的 pH 范围内, 以  $\text{pH}=9$  为中心, 在  $\text{pH}>10$  时, 溶液主要组成为碳酸盐. 在  $\text{pH}<8$  时, 溶液主要组成为碳酸氢盐. 如没有  $\text{NH}_4^+$ , 则不会开裂, 高 pH 值溶液阳离子主要为  $\text{Na}^+$ , 如图 1 所示. 用水、砂子及粘土来近似模拟土壤条件. 含石英砂, 湿度 (质量分数, %) 为 5—10 的土壤暴露于空气中, 测量得知金属表面的 pH 值为 13 [34,35].

经大量现场研究发现发生近中性 pH-SCC 的溶液中含有  $\text{CO}_2$ , 且在高 pH 溶液中不可能发生此种开裂 [9]. 对高 pH-SCC,  $\text{CO}_2$  是由土壤中的有机物产生的, 而对近中性 pH-SCC, 由于涂层屏蔽, CP 电流不能到达管道表面, 结果产生了稀碳酸溶液. 在实验室中很难模拟近中性 pH 值 SCC, 研究其极化曲线发现近中性溶液中没有钝化区间, 也没有活化钝化过渡区 [36].

2.1.2 氧浓度 氧对埋地管线钢的 SCC 作用需进一步研究. 目前的文献指出 SCC 的倾向随氧的参与而降低. Delanty 和 O'Beirne [4] 引证加拿大的研究指出: 在缺氧时, SCC 更易发生. 因此在氧进入受限制的地方, 可观察到裂纹. 假定氢引起 SCC, 则 SCC 敏感性降低是可理解的. 在某种程度上, 氧的还原阻止了氢的析出.

Barth [37] 分析了阴极电位下  $\text{NaCl}$  溶液中强度较高的管线钢的 SCC, 并指出若溶液中的氧浓度足够高, 通常在 CP 下, 氧去极化的极限电流密度超过总的阴极电流密

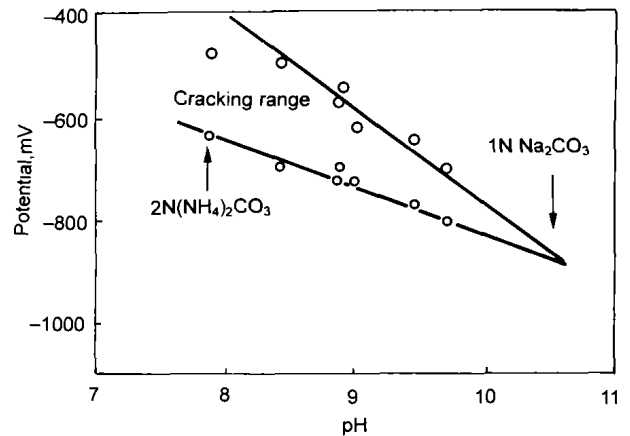
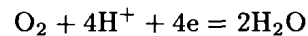


图 1 管线钢在 167° F (75 °C) 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  溶液中发生 SCC 的电位-pH 区间 [33]

Fig.1 Potential-pH region where SCC is observed for line pipe steels in carbonate/bicarbonate solution at 167° F (75 °C) [33]

度中氢的析出 ( $\text{H}+\text{H}_2$ ) 部分. 其阴极反应为



这一反应极大限制了吸附氢的析出量, 从而减缓了 SCC. Hirth [38] 引用数据指出氧抑制了氢气氛中的开裂过程, 裂尖氢的优先吸附及进入受阻是这一效应产生的根源.

总之, 高 pH 环境中 SCC 产生的有限电位区间和 pH 范围可解释在大多数管线系统中此类事故不常发生的原因. 这说明季节变化在开裂过程中很重要. 近中性 pH-SCC 发生的环境条件是含  $\text{CO}_2$  的稀溶液.  $\text{CO}_2$  来源于土壤中有机的分解.

## 2.2 冶金条件

自 70 年代起, 对管线进行了广泛的研究发现不同直径、厚度的管线钢及不同牌号、组成、制造和连接技术的钢均可产生 SCC. 几乎当时所有管线系统都可产生 SCC. 随后, AGA (American Gas Association) 管道研究委员会开展了一些工作, 试图研究 SCC 敏感性与冶金因素的关系, 以便找到一种能抑制开裂的钢, 但一直未能获得成功 [10,39]. 不过还是发现当钢中一些主要合金添加元素 (如 Mo, Ti 等) 含量  $>1\%$  (质量分数) 时, 可增加抗 SCC 能力 [40]. 但这些添加元素比较昂贵. 不同钢的 SCC 敏感性不同, 但其机理不甚清楚.

近中性 pH-SCC 常发生在有铁素体 / 珠光体组织的碳-锰钢中. 实验室和野外研究表明, 没有一种特殊的组织或牌号的钢更抗近中性 pH-SCC.

另外, 冷加工能增加缺陷浓度, 因此可大大提高氢的浓度. 冷加工也影响阳极溶解型的 SCC. 冷加工比退火的金属产生更多的阳极溶解活性点 [41]. 冷加工材料的表面形成的钝化膜不具有保护性, 这可能导致局部腐蚀的过早

形成, 在应力或应变下, 还可导致 SCC.

### 2.3 力学条件

当应力  $\sigma$  或应力强度因子  $K_I$  大于临界值——门槛应力  $\sigma_{th}$  或门槛应力强度因子  $K_{ISCC}$  时, 应力腐蚀裂纹才能扩展. 其中应力为拉应力; 可为外加应力, 也可为残余应力. 对预裂纹或表面有氧化皮或蚀坑的材料, 其门槛应力  $\sigma_{th}$  会大大降低 [42]. 在高 pH 溶液中, 实验室测得  $\sigma_{th}$  为额定最小屈服强度 (SMYS) 的 60%—70%. 循环应力也影响 SCC, 实验室研究发现, 在高 pH 溶液中天然输气管道压力较小波动可加速 SCC [10], 这可归结为裂尖循环蠕变, 从而加速膜破裂.

由于内部压力的波动使管道承受较大的动载荷. 对输油管道尤其如此, 管线上压力的波动属低应力比 ( $R$ ) 值,  $R$  值在 0.3—0.5 之间. 输气管道的压力相对稳定, 通常接近于最大工作压力 (MOP). 甚至在最大脉冲系统中, 压力波动一天不会超过几次 [4]. 在过去几年中, 已报道了许多实验室研究方法, 如循环载荷 [17,20], SSRT [20], CDRT 和 CT 试样 [43], 或在恒载荷和锯齿波联合加载下的全尺寸实验, 疲劳预裂纹 [22], 锥形试样实验 [11,17]. 各种实验的共同结论是: 如无动载荷 (循环载荷或单调上升载荷), 近中性 pH 溶液中将不可能得到开裂 [40].

近中性 pH-SCC 与裂纹类型有关. 对 I 型裂纹, 试样发生 SCC 时, 其  $\sigma_{th}$  为 62%—77%SMYS, 对 II, III 型裂纹, 分别为 64% 和 53%SMYS [40].

另外, 应变速率 (SR) 对 IGSCC 和 TGSCC 均有很大影响 [44]. SR 增加, 裂纹扩展速率 (CPR) 也单调增加. SR 对 IGSCC 的加速效比对 TGSCC 大. 在对数坐标中, CPR 对 SR 的斜率  $\alpha$  在 TGSCC 时为 0.5—0.7, 在 IGSCC 时为 0.2—0.3. 如图 2 和 3 所示.

## 3 管线钢 SCC 的机理

### 3.1 IGSCC 机理

对沿晶应力腐蚀开裂, 晶界区的结构及成分与晶粒内部有很大的区别, 即便是超纯金属, 由于晶界区的原子能量较高, 将会优先溶解. 而对于管线钢, 由于晶界碳化物的偏析, 使晶界成分与晶内成分有显著差异, 晶界区电位较负, 在溶液中相对晶粒内部为阳极, 引起强烈的沿晶腐蚀, 在应力的作用下阳极极性也更强. 这一观点得到了 Parkins 的支持 [45,46]. 然而, 最近 Wang [47—49] 等人利用高分辨 STEM 研究了 X65 和 X52 管线钢的晶界成分, 发现在珠光体与珠光体、珠光体与铁素体、铁素体与铁素体的晶界上没有 S 和 P 元素的偏析, 而在铁素体与珠光体的晶界上发现了元素 Mn 的周期性富集和贫化, 并且渗碳体是富 Mn 的. 在 SEM 的微观结构研究中, 发现在铁素体与铁素体晶界上有碳化物片层, 珠光体可能是由这些碳化物片层起始的. 由于 C 污染, 在 STEM 中, 未能观察到晶界的碳含量分布 [50]. 这说明 IGSCC 可能并非是晶界

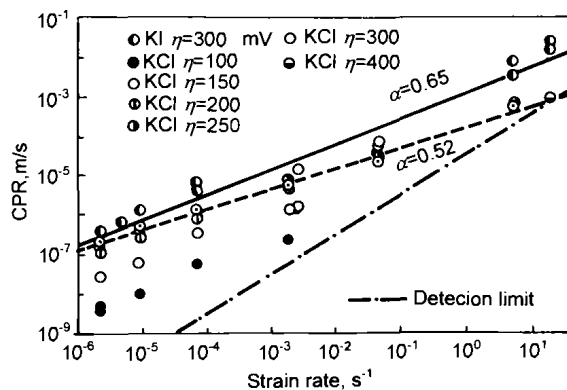


图 2 Ag-15Pd 合金在 1 mol/L KI 和 KCl 溶液中不同恒电位下应变速率对沿晶开裂的影响

Fig.2 Constant potential strain rate experiments showing effect of strain rate on intergranular cracking for Ag-15Pd alloy in a 1 mol/L KI solution and KCl solution. The overpotentials,  $\eta$ , are referred to the respective silver-silver halide standard electrode potential. Detection limit denotes the minimum crack velocity detectable with the techniques used in the present work [44].

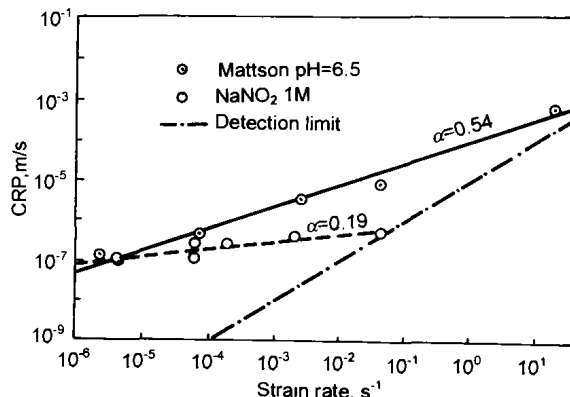


图 3 黄铜在 Mattson 溶液中 (IGSCC) 和 1 mol/L 的  $\text{NaNO}_2$  溶液 [44] 中 (TGSCC) 应变速率对裂纹扩展速率的影响

Fig.3 Crack propagation rate versus strain rate for  $\alpha$  brass in Mattson's solution (IGSCC) and in 1 mol/L  $\text{NaNO}_2$  solution (TGSCC) [44].

偏析所致, 关于 IGSCC 的机理, 仍需进一步研究.

### 3.2 TGSCC 机理

3.2.1 阳极溶解 (AD) 机制 关于近中性 pH-SCC 机理研究得很不充分, 也未达到广泛的共识. Wilmott 等 [30] 在 414 钢 + NS4 溶液和  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  中进行电化学实验和裂纹扩展实验, 得出近中性 pH-SCC 可能是 AD 机制, 同时氢的作用也不可忽视.

但有些人认为近中性 pH-SCC 裂纹扩展与 AD 机理不相符合. 近中性环境中开裂为 TG, 而 AD 通常引起 IG 开裂. Parkins [51], Zheng [27], Beavers [36], Rebak [52] 等认为单纯的 AD 不能解释近中性 pH-SCC.

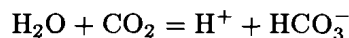
在近中性 pH、低电导率溶液中的 SCC 并不出现活化-钝化过渡区, 动电位扫描极化曲线表现为活性溶解. 在 Cortest Columbus (CC) 实验室中发现, 对 X65 管线钢在含 CO<sub>2</sub> 的近中性 pH 溶液中, 典型的阳极电流密度为 100 μm/cm<sup>2</sup>. 近中性 pH-SCC 裂纹扩展速率至少比由 Faraday 定律预测的高 1—2 个数量级<sup>[53]</sup>. 因此近中性 pH-SCC 不可能是阳极溶解 (AD) 机制.

近中性 pH 环境中裂纹扩展无特殊的条件, 这与 AD 机制矛盾. 近中性 pH-SCC 没有高 pH-SCC 对电位敏感<sup>[36]</sup>, 且近中性 pH-SCC 随阴极电位的增加而加剧<sup>[51]</sup>. Harle<sup>[53]</sup> 等在最近的研究中发现, 在通 CO<sub>2</sub> 的去离子水中也观察到了开裂现象. 相比之下, 在浓 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> 溶液中, 开裂电位很窄.

最后, 循环加载实验和暂停恒位移速率实验表明, 在恒载荷和恒位移条件下, 近中性 pH-SCC 裂纹不能扩展<sup>[54]</sup>, 相比之下按照 AD 机制, 则在此条件下裂纹仍能扩展. 以上这些事实充分否认了近中性 pH-SCC 属于 AD 机制的观点.

**3.2.2 氢脆 (HE) 机制** Harle 等<sup>[22]</sup> 认为 TGSCC 可能是 HE 机制. Rebak 等<sup>[52]</sup>, Plumtree 等<sup>[55]</sup> 和 Qiao 等<sup>[56]</sup> 证实了进入金属中氢的作用. Zheng 等<sup>[27]</sup> 认为开裂特征与 HE 型一致, 例如 TGSCC 的断口形貌为带有微孔的准解理断裂.

**3.2.3 AD 和 HE 混合机制** Parkins 等<sup>[20]</sup> 和 Beavers 等<sup>[40]</sup> 都提出了近中性 pH-SCC 是一个与氢有关的过程. 裂纹可能在钢铁表面的蚀坑处萌生, 这里产生一个局部的环境, 有足够的 pH 值以致于可在蚀坑处产生 H 原子. 土壤中有机的腐烂会产生 CO<sub>2</sub>, 溶于水中的 CO<sub>2</sub> 可产生 H 离子<sup>[57]</sup>



H 离子获得电子可变为 H 原子, 但在有硫还原菌的土壤中, 硫还原菌阻止 H 原子结合成氢分子逸出, 这样 H 原子便进入金属晶格, 使金属脆化, 韧性下降, 因此由于溶解和氢脆的联合作用使管线钢萌生和扩展裂纹.

Gu 等<sup>[58,59]</sup> 用 SSRT 和断口观察研究了 X52 和 X80 钢在近中性 pH 溶液中的 TGSCC, 并用 SSRT 研究了电学位、pH 值、H 渗入对管线钢 TGSCC 的影响. 结果表明, 当预充氢电流小于 3 mA/cm<sup>2</sup> 时, 预充氢对在空气中形变的试样的力学性能无明显的影响. 最后得出近中性 pH 值管线钢的应力腐蚀开裂机理可能是: 当阳极电位接近  $E_{\text{corr}}$  时, 阳极溶解和点蚀首先发生, 产生 H<sup>+</sup> 致使蚀坑局部酸化. 反过来, 酸化也使得一些反应容易发生, 而这些反应增加了裂纹的形核与扩展过程. 因此, SCC 是由氢促进的阳极溶解过程控制. 在阴极电位区, 当氢浓度到达临界值时, 氢致开裂 (HIC) 控制着开

裂过程.

Beavers 等<sup>[40]</sup> 指出裂纹萌生和扩展机制不一致, 裂纹最初以 AD 形核, 后以 HIC 机制扩展, 或者最初裂纹在蚀坑、缺陷、高 pH-SCC 裂纹处形核, 以后以 HE 机制扩展. Wang 等<sup>[60]</sup> 指出, 在 -800 mV(SCE) 以下, SCC 是 HE 机制; 在 -700—-500 mV (SCE) 范围内, SCC 是 AD 机制.

#### 4 结论

(1) 需要对 SCC 模型和理论进行量化, 任何一个理论只有上升到能用数学公式表示的理论高度时, 才能真正解决大量的问题, SCC 也不例外. 并且还要对 IGSCC 和 TGSCC 作进一步的研究, 解释 IGSCC 为什么是 IG 开裂, TGSCC 到底是 HE 占主导还是氢促进 AD 占主导, 以及 TGSCC 为什么是 TG 开裂.

(2) 需要发展一种能探测 CPR < 10<sup>-11</sup> m/s 的新技术, 因有时需要探测到如此低 CPR 值.

(3) 要把断裂力学和断裂物理紧密联系起来, 通过运用一种新技术, 使裂尖的认识程度达到原子水平.

(4) 将来要开发一种软件, 它能计算出 CPR, 而这一软件要建立在金属或合金、力学性能、环境、温度和外加应力等第一定律基础之上.

#### 参考文献

- [1] Townsend Jr H E. *Mater Performance*, 1972; 11: 33
- [2] Wenk R L. In: American Gas Association ed, *5th Symp on Line Pipe Research*, Arlington: American Gas Association Inc, 1974: T-1
- [3] Kentish P J. *Brit Corros J*, 1985; 20: 139
- [4] Delanty B, O'Beirne J. *Oil Gas J*, 1992; 90(24): 39
- [5] Parkins R N. In: National Association of Corrosion Engineers ed, *Research Topical Symp*, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1996: 1
- [6] Sutcliffe J M, Fessler R R, Boyd W K, Parkins R N. *Corros*, 1972; 28: 313
- [7] Parkins R N, Greenwell B S. *Met Sci*, 1977; 11: 405
- [8] Fessler R R. In: American Gas Association ed, *6th Symp on Line Pipe Research*, Arlington: American Gas Association Inc, 1979: R-1
- [9] Barlo T J. In: American Gas Association ed, *6th Symp on Line Pipe Research*, Arlington: American Gas Association Inc, 1979: U-1
- [10] Beavers J A, Parkins R N. In: American Gas Association ed, *7th Symp on Line Pipe Research*, Arlington: American Gas Association Inc, 1986: P25-1
- [11] Beavers J A, Berry W E, Parkins R N. *Mater Performance*, 1986; 25: 9
- [12] Beavers J A, Christman T K, Parkins R N. *Mater Performance*, 1988; 27: 22
- [13] Parkins R N. *Corrosion*, 1990; 46: 178
- [14] Parkins R N, Markworth A J, Holbrook J H. *Corrosion*, 1988; 44: 572
- [15] Parkins R N, Singh P M. *Corrosion*, 1990; 46: 485

- [16] Christman T K. *Corrosion*, 1990; 46: 450
- [17] Parkins R N, Belhimer E, Blanchard Jr W K. *Corrosion*, 1993; 49: 951
- [18] Delanty B, O'Beirne J. *Oil Gas J*, 1985; 85(20): 139
- [19] Justice R H, Mackenzie J D. In: American Gas Association ed, *Proc NG-19 /EPRG 7th Biennial Joint Technical Meeting on Line Pipe Research*, Pipeline Research Committee of the American Gas Association, Arlington, 1988: 28
- [20] Parkins R N, Blanchard W K, Delanty B S. *Corrosion*, 1994; 50: 394
- [21] Szklarska-Smialowska Z, Xia Z, Rebak R B. *Corrosion*, 1994; 50: 334
- [22] Harle B A, Beavers J A. *Corrosion*, 1993; 49: 861
- [23] Plumtree A, Lambert S B. In: American Society of Mechanical Engineers ed, *Int Pipeline Conf*, Vol.1, New York: American Society of Mechanical Engineers, 1996: 565
- [24] Ahmed T M, Lambert S B, Sutherby R, Plumtree A. *Corrosion*, 1998; 54: 115
- [25] Nielsen L V. In: Jackman P S, Smith L M eds, *European Federation of Corrosion Publications*, Paper No.11, Nice, France: Institute of Materials, 1999: 11
- [26] Parkins R N, Fesser R R. *Mater Eng Appl*, 1978; 1: 80
- [27] Zheng W, Macleod F A, Revie R W, Tyson W R, Shen G, Kiff D, Skaff M, Wong E-W. In: Jackman P S, Smith L M eds, *Institute of Material Communications*, European Federation of Corrosion Publications, 1996: 28
- [28] Wilmott M J, Diakow D A. In: American Society of Mechanical Engineer ed, *Proc 1st Int Pipeline Conf, IPC/96*, New York: American Society of Mechanical Engineers, 1996: 574
- [29] Krishnamurthy R M, MacDonald R W, Marreck P M. In: American Society of Mechanical Engineer ed, *Proc 1st Int Pipeline Conf, IPC/96*, New York: American Society of Mechanical Engineers, 1996: 495
- [30] Wilmott M J, Jack T R, Van Boven G. In: National Association of Corrosion Engineers ed, *Corrosion 96*, Paper No.242, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1996: 242
- [31] National Association of Corrosion Engineers. *NACE Standard RPO169-92*. Houston: NACE, 1992: 13
- [32] Parkins R N, Markworth A J, Holbrook J H. *Corrosion*, 1987; 43: 572
- [33] Parkins R N. In: American Gas Association ed, *5th Symp on Line Pipe Research*, Arlington: American Gas Association Inc, 1974: U-1
- [34] Feiman L I, Yunovich M Y. *Prot Met*, 1986; 24: 78
- [35] Feiman L I, Yunovich M Y. *Prot Met*, 1991; 29: 354
- [36] Beavers J A, Thompson N G. *Unpublished Research Performed at Cortest Columbus Technologies for Trans Canada Pipelines Limited*, Ohio University, Ohio, 1988
- [37] Barth C F. *Ph D Thesis*, Case Western Reserve University, America, 1971
- [38] Hirth J P. In: Gibala R, Hehemam R F eds, *Theories of Hydrogen-Induced Cracking of Steel in Hydrogen Embrittlement Metals*, OH, ASM, 1980: 29
- [39] Barlo T J. In: American Gas Association ed, *6th Symp on Line Pipe Research*, Arlington: American Gas Association Inc, 1979: P-1
- [40] Beavers J A, Harle B A. In: American Society of Mechanical Engineer ed, *Proc 1st Int Pipeline Conf, IPC/96*, New York: American Society of Mechanical Engineers, 1996: 573
- [41] Szklarska-Smialowska Z. In: Chan S L I, Tsai W T eds, *Corrosion Prevention for Industrial Safety and Environmental Control*, Taiwan, 1995: 31
- [42] Beavers J A, Christman T K, Parkins R N. *Corros/87*, 1987: 178
- [43] Harle B A, Beavers J A, Jaske C C. In: National Association of Corrosion Engineers ed, *Corrosion/95*, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1995: 646
- [44] Serebrinsky S A, Duff G S, Galvele J R. *Corros Sci*, 1999; 41: 191
- [45] Parkins R N. *J Iron Steel Inst*, 1952; 172: 149
- [46] Parkins R N. In: American Gas Association ed, *1st Symp on Line Pipe Research*, Arlington: American Gas Association Inc, 1974: 174
- [47] Wang J Q, Atrens A, Cousens D R, Nockolds C, Bulcock S. *J Mater Sci*, 1999; 34: 1711
- [48] Wang J Q, Atrens A, Cousens D R, Kinaev N. *J Mater Sci*, 1999; 34: 1721
- [49] Wang J Q, Atrens A, Cousens D R, Nockolds C, Bulcock S. *Acta Metall*, 1998; 46: 5677
- [50] Cousens D R, Wood B J, Wang J Q, Atrens A. *Surf Interface Anal*, 2000; 29: 23
- [51] Parkins R N, Delanty B S. In: National Association of Corrosion Engineers ed, *National Association of Corrosion Engineers Fall Committee Week*, Sept.26—Oct.1, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1993: 16
- [52] Rebak R B, Xia Z, Safruddin R, Szklarska-Smialowska Z. *Corrosion*, 1996; 52: 396
- [53] Harle B A, Beavers J A, Jaske C E. *Corros/94*, 1994: 242
- [54] Harle B A, Beavers J A, Jaske C E. *Corros/95*, 1995: 646
- [55] Plumtree A, Lambert S B, Sutherby R. In: Magnin T ed, *European Federation of Corrosion Publications*, Nice, France, Paper No.26, Institute of Materials, 1997: 26
- [56] Qiao L J, Luo J L, Mao X. *Corrosion*, 1998; 54: 115
- [57] Schmidt G. *Corros/83*, 1983: 3
- [58] Gu B, Yu W Z, Luo J L, Mao X. *Corrosion*, 1999; 55: 312
- [59] Gu B, Luo J, Mao X. *Corrosion*, 1999; 55: 96
- [60] Wang Z F, Atrens A. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 2686