

# 管线钢在近中性 pH 值溶液中的应力腐蚀开裂

汪 兵 刘素娥 朱自勇 柯 伟 韩恩厚

(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** 用电化学极化测试技术、慢应变速率拉伸试验研究了管道钢(16Mn 钢)在近中性 pH 值溶液中的应力腐蚀行为,并探讨了外加电位、CO<sub>2</sub>、温度等因素的影响.结果表明,应力腐蚀开裂为氢脆型应力腐蚀开裂;随着阴极电位的增加 SCC 敏感性增大,溶液中加入 CO<sub>2</sub> 后对应力腐蚀有着明显的促进作用.

**关键词** 近中性 pH 值 管线钢 应力腐蚀开裂

**中图分类号** TG172.9 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)02-0071-03

## STRESS CORROSION CRACKING OF PIPELINE STEEL 16Mn IN SOLUTIONS WITH NEAR NEUTRAL pH VALUES

WANG Bing, LIU Shu'e, ZHU Ziyong, KE Wei, Han Enhou

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

**ABSTRACT** The stress corrosion cracking (SCC) behavior of pipeline steel (16Mn) in different solutions with near neutral pH values was studied with slow strain rate testing and electrochemical polarization technique. The effect of applied potential, CO<sub>2</sub> content and temperature on SCC behavior were investigated. The results showed that the crack development was mainly controlled by hydrogen - embrittlement stress corrosion cracking. Susceptibility to SCC increased as the cathodic potential increased. The addition of CO<sub>2</sub> to the solution also increased veidently the SCC.

**KEY WORDS** near neutral solutions pH, pipeline steel, SCC

根据环境 pH 值的不同,埋地管道应力腐蚀开裂 (SCC)可分为高和近中性 pH 值 SCC.近中性 pH 值 SCC 萌生时, pH 值约 6~7.5,高 pH 值 SCC 萌生时, pH 值在 9.5 附近<sup>[1]</sup>.早在 60 年代中期开始,国内外就发生了由高、中性 pH 值 SCC 所引起的埋地管道应力腐蚀开裂事故<sup>[2]</sup>,人们对这方面的研究、所取得的认识也较多.但目前仍没有建立一个可靠的、定量表示的近中性 pH 值 SCC 的理论或模型.我国输油埋地管道目前已逐步进入老龄期,腐蚀损伤情况日益严重,漏油事故逐渐增加<sup>[3]</sup>.我国埋地管道对近中性 pH 值 SCC 的敏感性如何?近中性 pH 值 SCC 的腐蚀机理、影响因素是什么?这都是急待研究的问题.本文对我国管道钢中使用较多的 16Mn 钢在不同近中性溶液中的腐蚀行为进行了研究.

### 1 试验方法

试验材料 16Mn 钢,化学成分和物理机械性能见表 1.取材方向均为沿轧制方向.

试验介质两种:一是 NS4 人造模拟地下水<sup>[4]</sup>,见表 2.二是 NS4 人造模拟地下水 + 饱和 CO<sub>2</sub>.

电化学试验方法:样品浸入溶液中,待自腐蚀电位基本稳定后进行测量.分别以 20 mV/min 和 11000 mV/min 进行慢、快动电位扫描,文中电位均相对于 SCE.

慢应变速率拉伸试验:试验样品为光滑圆柱试样,标距长 12.5 mm,直径 2.5 mm,标长平行于材料轧向,试样经 100 # 砂纸粗磨,800 # 砂纸细磨并

Table 1 Chemical composition (mass%) and mechanical properties of 16Mn steel

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu
16Mn	0.17	0.31	1.41	0.023	0.046	0.055
Steel	$\sigma_s$ /MPa	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_s$ /%	$\sigma_s/\sigma_b$		
16Mn	270	500	26	0.54		

Table 2 Composition of NS4 solution

Chemicals	Concentration /mg·L <sup>-1</sup>
KCl	122
NaHCO <sub>3</sub>	483
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	181
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	131

国家重点基础研究专项经费资助(G19990650)  
收稿初稿:2000-04-07;收到修改稿:2000-06-16  
作者简介:汪兵,1970 年生,硕士生

用蒸馏水、丙酮清洗, 去掉表面油脂及其它杂物。

拉伸应变速率为  $2 \times 10^{-6}$ /s, 所有试样均加预载 50 kg. 采用瓶装 CO<sub>2</sub> 通过减压阀不停地向溶液中通入 CO<sub>2</sub>, 分别在常温和 4℃ 下进行试验。

### 2 结果

#### 2.1 电化学试验

由图 1 至图 2 可看出, 16Mn 钢在 NS4 溶液和 NS4 + 饱和 CO<sub>2</sub> 溶液中的快慢扫描极化曲线都没有明显的活化-钝化转变区, 即从极化曲线上未发现明显的阳极溶解型应力腐蚀敏感电位区。

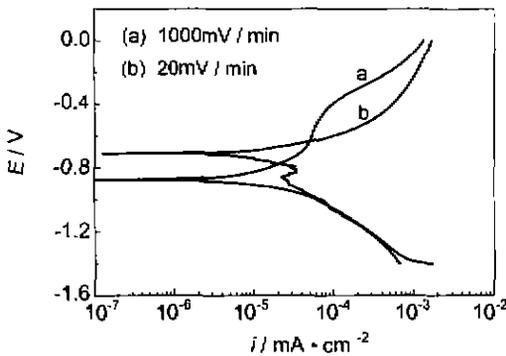


Fig. 1 Polarization curves of 16Mn steel in NS4 solution at different scan rate

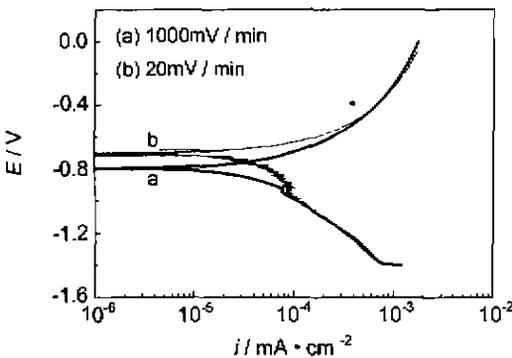


Fig. 2 Polarization curves of 16Mn steel in NS4 + CO<sub>2</sub> solution at different scan rate

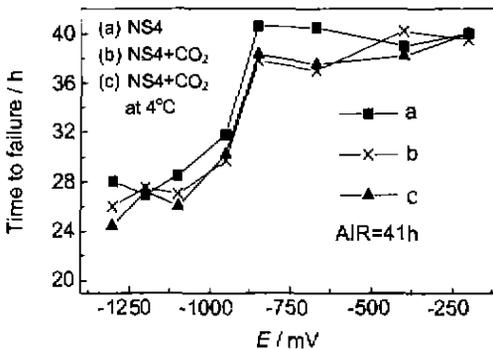


Fig. 3 Time to failure of 16Mn steel at different potentials

#### 2.2 慢拉伸试验

2.2.1 外加电位对试样断裂时间的影响 从图 3 可看出在 3 种试验条件下随着外加阴极电位的负移, 试样断裂时间均逐渐减小. 加入 CO<sub>2</sub> 作用显著. 在自腐蚀及外加阴极电位区间, 溶液中通入 CO<sub>2</sub> 后均使得试样的断裂时间减少. 在阳极电位区间, 试样断裂的时间接近于空气中, 说明试样在阳极电位区间没有应力腐蚀敏感性. 温度的降低对体系的影响不大。

2.2.2 外加电位对试样相对面收缩率的影响 用试样的相对面收缩率 ( $I_{\Psi} = 1 - \Psi_{介质} / \Psi_{空气}$ ) 衡量其应力腐蚀敏感性. 随着外加电位的不断负移, 试样的相对面收缩率均逐渐增大(图 4). 在每一个电位下(包括自腐蚀电位下), 溶液中通入 CO<sub>2</sub> 后试样的相对面收缩率均比未通 CO<sub>2</sub> 时要大, 说明 CO<sub>2</sub> 的加入增加了试样应力腐蚀敏感性. 对比常温和 4℃ 下通 CO<sub>2</sub> 的溶液中的试样, 发现在 4℃ 条件下试样的相对面收缩率基本上都略大于常温下的试样。

### 3 分析及讨论

#### 3.1 外加电位的影响

埋地管道阴极保护的电位一般控制在 -776 mV(SCE) 左右. 试验中所加的阴极电位较负, 主要是为了研究阴极析氢量的增加对试样 SCC 敏感性的影响. 从试样相对面收缩率与外加电位关系(图 4)可看出在试验溶液中 16Mn 钢相对面收缩率随着外加阴极极化电位的负移而变大, 说明随着阴极极化电位的负移, 试样的 SCC 敏感性增加; 通入 CO<sub>2</sub> 后试样的相对面收缩率均比未通 CO<sub>2</sub> 时的相对面收缩率要大, 说明溶液中 pH 值的降低增大了试样的应力腐蚀敏感性. 从极化曲线(图 1 至图 2)可以看到 16Mn 钢在 NS4 溶液和 NS4 + 饱和 CO<sub>2</sub> 溶液中的快慢扫描极化曲线都没有明显的活化-钝化转变区. Parkins 提出亦为实践证实的 C-Mn 钢

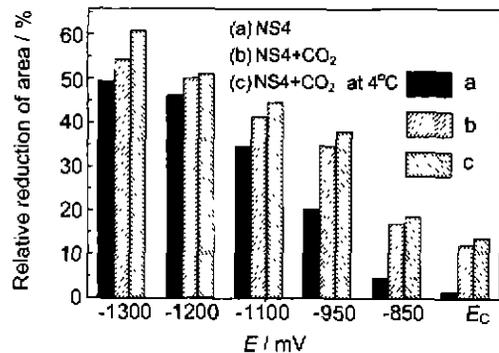


Fig. 4 Relative reduction of area for 16Mn steel at different potentials

在  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{OH}^-$  及  $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$  环境中阳极溶解机制应力腐蚀开裂的条件是<sup>[5]</sup>: (1) 快扫描时  $I > 1 \text{ mA/cm}^2$ , (2)  $\Delta I/I_0 > 1000$ ,  $\Delta I$  为快、慢扫描时  $I$  之差,  $I_0$  为慢扫描时电流密度, 符合此二条件的电位范围为发生 SCC 敏感电位范围. 16Mn 钢在近中性溶液中的快慢扫描极化曲线不符合以上两条件, 表明从极化曲线上未发现明显的阳极溶解型应力腐蚀敏感电位区. 从扫描电镜观察结果来看, 试样在阳极电位区间的断口均为韧窝型(图 5), 在阴极电位区间的断口可以观察到表明穿晶 SCC 特征的准解理面(图 6). 以上各点表明 16Mn 钢在近中性 pH 值环境中发生的是氢脆型(HE)SCC.

### 3.2 $\text{CO}_2$ 的影响

NS4 型模拟地下水在室温下的 pH 值约为 8, 此时的阴极过程主要应为氧的还原反应. 溶液中通入饱和  $\text{CO}_2$  后, 溶液的 pH 值在室温下可达到 5.8 左右, 氢的析出变得较为容易, 这时阴极也可以发生氢的去极化作用. 这样金属的腐蚀速度也会大大增加, 从试样的相对面收缩率图(图 4)中可看出溶液中通入  $\text{CO}_2$  后试样的相对面收缩率要变大, 说明  $\text{CO}_2$  的加入增加了试样应力腐蚀敏感性.

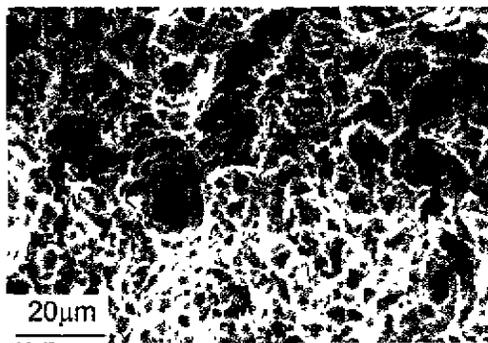


Fig. 5 Fracture surface of 16Mn steel in NS4 Solution (-200 mV)

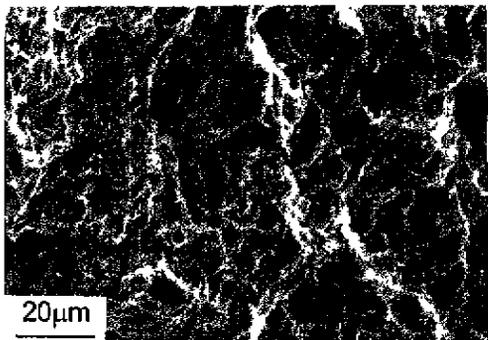


Fig. 6 Fracture surface of 16Mn steel in NS4 Solution (-1300 mV)

### 3.3 温度的影响

温度对近中性 pH 值环境下的应力腐蚀影响不大, 这已为大多数人所接收. 温度低时,  $\text{CO}_2$  在水中的溶解度要大一些. 经测定, 室温下 NS4 溶液中通入饱和  $\text{CO}_2$  后 pH 值在 5.8 左右, 4℃ 下 NS4 溶液中通入饱和  $\text{CO}_2$  后 pH 值在 5.2 左右, pH 值的降低并不是很明显. 由图 4 可看出在 4℃ 时  $\text{CO}_2 + \text{NS4}$  溶液中的大部分试验点的相对面收缩率比常温时要略大一点, 但总体上试样在这两种溶液中的面收缩率差别不大, 说明温度的影响很小.

### 3.4 近中性 pH 值环境下 SCC 的发生

埋地管道涂层失效时, 如阴极保护电流能到达管道表面, 这种情况下不会发生应力腐蚀. 但是, 埋地管道涂层脱落时, 在管道表面和涂层之间有时会形成孔隙, 脱落的涂层成为阴极保护电流的阻挡层, 这样孔隙深处便成为阴极保护死区<sup>[6]</sup>. 另外有些地方的土壤排水性较好而且周期性干燥, 在这种情况下, 失效的沥青涂层在管道表面夹持水分, 使腐蚀继续进行, 而管道周围高电阻率的土壤又阻止了阴极保护电流到达管道表面, 这样也就容易发生应力腐蚀. 对于埋地管道,  $\text{H}^+$  的主要来源是  $\text{CO}_2$  溶于水形成的活性碳酸, 有机质分解产生的有机酸, 以及氧化作用产生的无机酸<sup>[7]</sup>. 裂纹在钢铁表面的蚀坑处萌生, 造成一个局部的环境, 有足够低的 pH 值以至于可在蚀坑处产生氢离子. 水化的氢离子从溶液中通过迁移而到达金属表面, 氢离子获得电子变为氢原子, 氢原子便进入金属晶格, 使金属脆化, 韧性降低, 因而由于溶解和氢脆的联合作用而萌生或扩展裂纹.

## 4 结论

(1) 在近中性 pH 值溶液中, 因各种原因致使管道钢表面局部 pH 值降低的情况下, 16Mn 管道钢能发生氢脆型占主导的应力腐蚀开裂, 随着外加阴极电位的增加, 16Mn 钢的应力腐蚀敏感性呈增加趋势.

(2) 溶液中通入  $\text{CO}_2$  显著增加 16Mn 钢的应力腐蚀敏感性, 甚至在自腐蚀电位下, 也可观察到  $\text{CO}_2$  对应力腐蚀的促进作用.

(3) 在低温(4℃)和室温, 向溶液中通入  $\text{CO}_2$  的结果区别不大, 进一步验证了温度对近中性 pH 值应力腐蚀开裂的影响很小.

### 参考文献:

- [1] Zheng W, Rvie R W, MacLead F A. Corrosion, 95, 187:2
- [2] Vollman K W, Côté Verhaaf A, Illing R. National Energy Board, Canada, 1996, 11:9
- [3] 于树清. 管道科技与信息, 1977, 1:5
- [4] Parkins P N, Blanchard Jv W K, Delanty B S. Corrosion, 1994, 5:397
- [5] Parkins R N. Corrosion Science, 1980, 20:151
- [6] 卜文平, 王俊, 王乃和. 油气储运, 1994, 4:32
- [7] 王强. 地下金属管道的腐蚀与阴极保护. 西宁: 青海人民出版社, 1984. 10, 44