

管线钢在含 H_2S 的 $NaCl$ 溶液中氢渗透行为的研究

杨 洲^{1,2}, 黄彦良¹, 霍春勇³, 李言涛¹, 侯保荣¹

1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039
3. 中国石油天然气集团公司 石油管力学和环境行为重点实验室, 西安 710065

摘要:通过电化学渗氢技术研究了施加不同阴极电位条件下含不同 H_2S 浓度的 3.5% $NaCl$ 溶液中 X70 管线钢的氢渗透行为. 结果表明, 稳态渗氢电流 P_{∞} 随 H_2S 浓度的增大而逐渐增大, 但一定时间内, 渗透到试样的氢原子摩尔数并不随之单调增加; 氢原子的渗透受到阴极电位的控制, 阴极电位越负, 渗氢电流越大; 在一定电位范围内, 稳态渗氢电流 P_{∞} 和一定时间内渗透到试样的氢原子摩尔数 N 与阴极电位呈线性关系. 扩散系数与试验条件无关.

关键词:氢渗透; 管线钢; 扩散系数

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)05-0317-03

HYDROGEN PERMEATION FOR A PIPELINE STEEL IN $NaCl$ SOLUTIONS CONTAINING H_2S

YANG Zhou^{1,2}, HUANG Yan-liang¹, HUO Chun-yong³, LI Yan-tao¹, HOU Bao-rong¹

1. Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071;
2. Graduate of School of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039;

3. The Key Laboratory for Mechanical and Environmental Behavior of Tubular Goods, CNPC, Xi'an 710065

ABSTRACT: The hydrogen entry and permeation for X70 grade pipeline steels has been investigated electrochemically using a Devanathan cell with a membrane covered on the exit side by a nickel layer. The tests were conducted in 3.5% $NaCl$ solution containing various concentration of H_2S at various applied potential. The results showed that the steady state permeation current P_{∞} increased with increasing the content of H_2S , and the permeated hydrogen atoms N didn't increase monotonously within a definite period of time. The hydrogen entry and permeation depended strongly upon the cathodic potential. The more negative the potential was, the higher the steady state permeation current P_{∞} was. The steady state permeation current P_{∞} and the permeated hydrogen atoms N were linear with cathodic potential over a limited range of potential. The diffusion coefficient was determined by the nature of material and metallurgical factors rather than the test conditions.

KEY WORDS: hydrogen permeation; pipeline steel; diffusion coefficient

氢在金属表面的析出、吸附和渗透对许多电化学过程如金属腐蚀, 阴极保护, 酸洗, 电镀等来说是十分严重的问题, 易于在金属表面鼓泡, 并在局部产生应力腐蚀开裂使材料的机械性能发生改变, 最终导致金属材料的氢致脆性断裂等等. 管线钢也是一种易于遭受氢脆的金属, 已有的研究工作表明^[1,2], X60 - X80 强度级别的管线钢的氢脆敏感性较高, 为分析其断裂机理, 研究它们的氢渗透行为是十分必要的. 本文主要研究了介质浓度和电位的改变对 X70 管线钢氢渗透行为的影响.

1 实验方法

实验采用 API X70 钢, 主要化学成分 (mass%) 为: 0.26

C, 1.65 Mn, 0.03 P, 0.03 S, 主要机械性能为屈服强度 σ_s : 490 MPa, 最大拉伸强度 σ_b : 574 MPa. 所有试样均用供应态材料加工制作.

实验时预先先把 3.5% $NaCl$ 溶液用高纯氮除氧, 使 FeS 和稀 H_2SO_4 反应产生的 H_2S 气体通入其中, 得到高浓度的 H_2S 溶液, 用硫离子选择电极法^[3] 标定浓度. 以此溶液为母液, 用移液管移取一定量母液至除氧的 3.5% $NaCl$ 溶液中, 配制成含不同 H_2S 浓度的溶液, 即得实验用溶液. 所有溶液都用分析纯试剂和蒸馏水配制.

采用 Devanathan - Stachurski 双电解池技术^[4] 来测量腐蚀过程中氢的渗透量, 测量原理如图 1 所示. 试样为 0.5 mm 厚的圆形钢片, 直径为 4.0 cm, 两面用砂纸逐级打磨至 1000[#]. 试样的一侧镀镍, 镀镍液为 Watts bath (250 g/L 硫酸镍, 45 g/L 氯化镍, 40 g/L 硼酸). 镀镍时, 先用 3 mol/L HCl 酸洗试样, 在经丙酮去脂, 二次水清洗干净. 镀镍电流为 3 mA/cm², 时间 3 分钟, 镀镍层厚度约为 180 nm. 实验时, 镀镍侧 (即阳极侧) 在 0.2 mol/L NaOH 溶液中在 150 mV vs.

收稿日期: 2004-04-20

作者简介: 杨洲 (1978 -), 男, 硕士生, 研究方向为海洋腐蚀与防护.

通讯联系人: 黄彦良, 研究员, 指导教师

Tel: 0532 - 82898743 E-mail: hyl@ms.qdio.ac.cn

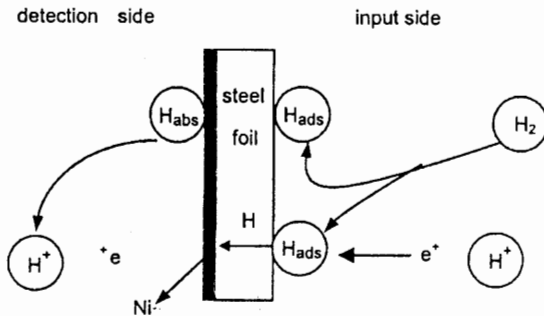


Fig. 1 Schematic for the hydrogen permeation measurement

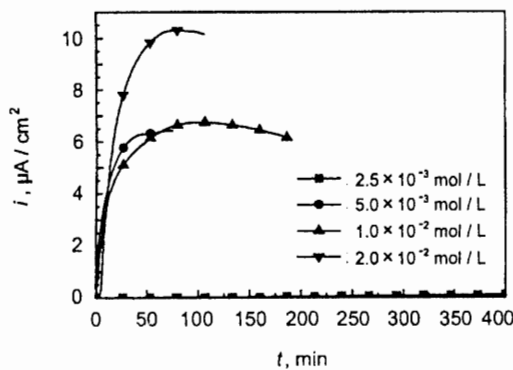


Fig. 2 Permeation curves in 3.5 mass% NaCl solution containing various concentration of H_2S at free corrosion potential

HgO/Hg/0.2 mol/L NaOH 极化电位下钝化 24 小时以上,使背景电流密度小于 $1 \mu A/cm^2$. 试样另一侧(即阴极侧)加入实验溶液,改变介质浓度,施加不同的阴极电位(vs. SCE, 以下相同),记录不同条件下的渗氢电流大小. 实验温度(25 ± 2) $^{\circ}C$. 试验时使用两台恒电位仪,其中一台恒电位仪控制所加阴极电位,另一台用于渗氢电流的测量,用计算机通过数据采集卡采集数据.

氢扩散系数的计算方法见于参考文献^[5]. 这种方法以 $\log[(P_{\infty} - P_t)/P_{\infty}]$ 对时间 t 作图,其中 P_{∞} 表示稳态渗氢电流, P_t 表示 t 时刻的渗氢电流大小. $\log[(P_{\infty} - P_t)/P_{\infty}]$ 与时间 t 的关系为直线,其斜率 $1/t_0$ 可以用下式表达:

$$|1/t_0| = \pi^2 D/L^2 \quad (1)$$

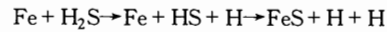
其中 D : 扩散系数, L : 试样厚度. 通过计算直线斜率,可求出扩散系数.

2 结果与讨论

2.1 浓度的影响

图 2 表示的是 X70 钢在自腐蚀电位下不同浓度时的渗氢电流-时间曲线. 可以看出随着 H_2S 浓度的增大,渗氢电流逐渐增大;浓度高时,渗氢电流达到较高的峰值,然后迅速衰减,而浓度低时,渗氢电流达到较小的峰值后缓慢衰减. 图 3 表示的是自腐蚀电位下, H_2S 浓度 M 对稳态渗氢电流 P_{∞} 和一定时间内, (本文取 70 分钟) 透过试样的氢原子的摩尔数 N 的影响. 可以看出随着 H_2S 浓度 M 的增大, P_{∞} 逐渐

增大,但 N 并不是简单的单调增加,而是当 $[H_2S] = 5.0 \times 10^{-3}$ mol/L 时比 $[H_2S] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L 透过试样的氢原子摩尔数大. 一般说来,当钢材浸入含有 H_2S 的 NaCl 溶液中时,表面会生成 FeS 膜并产生氢原子,电极反应如下,



Berkowitz^[6]指出溶液中 H_2S 的存在有两重作用,一方面它能增强材料表面氧化物膜的去钝化能力,使材料表面更易于生成 FeS 膜;另一方面, H_2S 的毒化作用能抑制氢原子结合成氢分子,增加了材料表面的氢原子浓度, H_2S 的浓度越高,这两种作用越强烈. 但这并不意味着 H_2S 的腐蚀开裂敏感性受 H_2S 的浓度控制,因为尽管反应生成的 FeS 膜是多孔的而且不具有保护性,但它能够阻碍溶解的铁离子进入溶液中,对硫化氢溶液接触金属表面也是一种障碍. 所以由试验结果知当 $[H_2S] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L 时,虽然反应物浓度高,析氢反应迅速,材料表面生成了更多的氢原子导致渗氢电流更大,但由于生成的 FeS 膜比 $[H_2S] = 5.0 \times 10^{-3}$ mol/L 时致密,对腐蚀过程阴、阳极反应的阻滞作用更大,渗氢电流到达峰值的速度较慢而且很快又衰减,所以一定时间内,其透过试样的氢原子摩尔数反而小. 因此自腐蚀电位下,管线钢的氢渗透行为受 H_2S 浓度和其生成的 FeS 膜共同影响.

2.2 电位的影响

图 4 表示的是 X70 钢在 $[H_2S] = 2.5 \times 10^{-3}$ mol/L 时,施加不同阴极极化电位时的渗氢电流-时间曲线. 图 5 是 X70 钢在 $[H_2S] = 2.5 \times 10^{-3}$ mol/L 时,稳态渗氢电流 P_{∞} 与施加的阴极极化电位 E 的关系曲线. 图 6 是一定时间内(本文取 40 分钟)透过试样的氢原子摩尔数 N 与施加的阴极极化电位 E 的关系曲线. 根据 Bockris^[7]的理论,氢渗透进入金属的速率取决于吸附在金属表面的氢原子浓度即氢在金属表面的吸附率,而这个吸附率在一定的范围内受阴极电位所控制,也即稳态渗氢电流是施加的阴极极化电位的线性函数. Thomason^[8]的现场阴极保护实验数据也得出了稳态渗氢电流与一定范围内的阴极保护电位呈线性关系. 从试验结果可以看出渗氢电流的变化与阴极极化电位密切相关,随着阴极极化电位 E 越负,渗氢电流逐渐增加,而稳态渗氢电流 P_{∞} 随着 E 的减小基本呈线性变化,经拟和得到如下的关系式:

$$P_{\infty} = -0.04779E - 44.52263$$

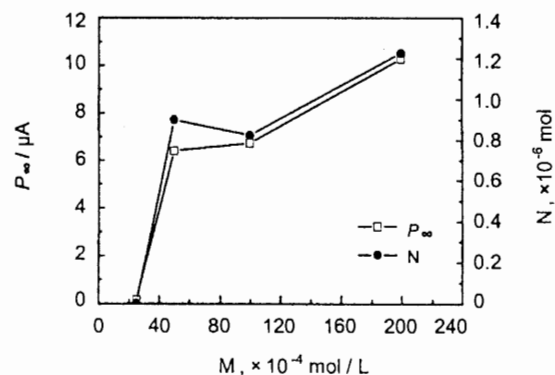


Fig. 3 Effects of concentration on steady state permeation current and hydrogen flux(mol) within 70 minutes

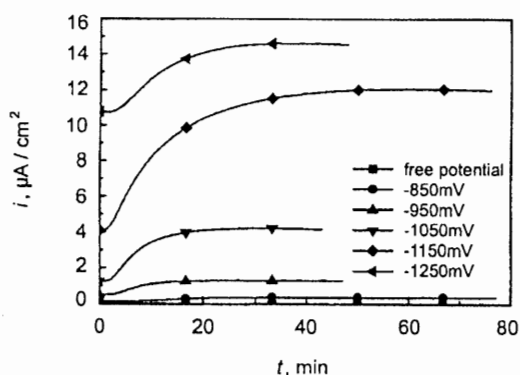


Fig. 4 Permeation curves in 3.5 mass% NaCl solution containing 2.5×10^{-3} mol/L H₂S at various applied potential

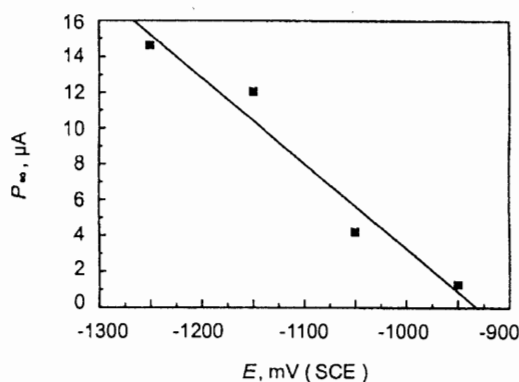


Fig. 5 Relation curve of steady state permeation current and applied potential

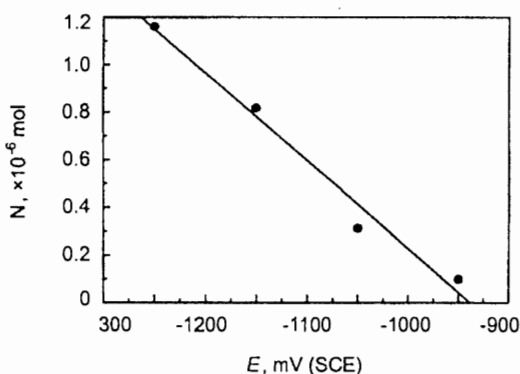


Fig. 6 Relation curve of permeation flux(mol) within 40 minutes and applied potential

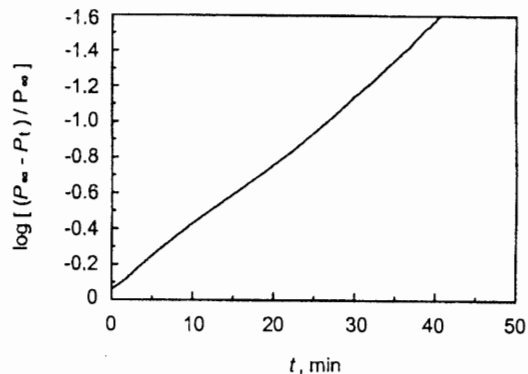


Fig. 7 Logarithmic transient of buildup permeation flux in 3.5 mass% NaCl solution containing 5.0×10^{-3} mol/L H₂S at free potential

在自腐蚀电位和 -850 mV 极化电位下的渗氢电流主要是由于腐蚀过程中阴极反应引起的,受施加的阴极极化电位影响较小,且其数值很小,所以为了得到较好的线性关系去掉了这两组值.相应地, N 随着 E 的减小也呈线性变化,而且线性度更好.综上所述从试样阴极侧到阳极侧的渗氢量,并不与阴极反应析出的氢成正比,电极表面硫化物膜的影响也较小,主要是受阴极极化电位的控制.阴极极化程度越高,阴极侧析氢反应越迅速,稳态渗氢电流 P_{∞} 越大,一定时间内透过试样的氢原子摩尔数 N 越大,而且受阴极极化电位控制作用越大,线性度越好.

2.3 扩散系数

图 7 表示的是自腐蚀电位下 $[H_2S] = 5.0 \times 10^{-3}$ mol/L 时, $[(P_{\infty} - P_t)/P_{\infty}]$ 对时间 t 的关系图,计算出这段直线的斜率 $1/t_0 = -0.03713$,由公式(1)得出此试验条件下 $D_1 = 1.56 \times 10^{-7}$ cm²/s.同理得出 $[H_2S] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L 时, $D_2 = 1.19 \times 10^{-7}$ cm²/s; $[H_2S] = 2.0 \times 10^{-2}$ mol/L 时, $D_3 = 1.59 \times 10^{-7}$ cm²/s.扩散系数是表征材料性质的参数,一般不受试验条件的影响,而实验结果显示 $[H_2S] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L 时的扩散系数相比其它条件下差别较大,原因可能是此种条件下,生成的 FeS 膜最致密,造成其扩散系数最小,在一定时间内透过试样的氢原子摩尔数较小,这一点与前面的实验结果也吻合.

3 结论

1. 稳态渗氢电流 P_{∞} 随 H₂S 浓度增大而逐渐增大,但一

定时间内,渗透过试样的氢原子摩尔数并不随之单调增加.

2. 氢原子的渗透受阴极电位的控制,阴极电位越负,渗氢电流越大.在一定电位范围内,稳态渗氢电流 P_{∞} 和渗透过试样的氢原子摩尔数 N 与阴极电位呈线性关系.

3. 扩散系数与试验条件无关,由材料本身的性质决定.

参考文献:

- [1] Margot-Marette H, Bardou G, Charbonnier J C. The application of the slow strain rate test method for the development of linepipe steels resistant to sulphide stress cracking[J]. Corros Sci, 1987, 27: 1009.
- [2] Erlings J G, de groot H W, Nauta J. The effect of slow plastic and elastic straining on sulphide stress cracking and hydrogen embrittlement of 3.5% Ni steel and API 5L X60 pipeline steel [J]. Corros Sci, 1987, 27: 1153.
- [3] GB17378.4 - 1998. 海洋监测规范第 4 部分:海水分析[S].
- [4] Devnathan M A V, Stachurski Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths [J]. J Electrochem Soc, 1963, 110(8): 886.
- [5] Yanliang Huang, Akira Nakajima, Atsushi Nishikata et al. Effect of mechanical deformation on permeation of hydrogen in iron [J]. ISIJ international, 2003, 43: 548.
- [6] Berkowitz B J, Horowitz H H. The role of H₂S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel [J]. J. Electrochem Soc, 1982, 129: 468.
- [7] Bockris J OM, McBreen J, Nanis L. The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into α -iron [J]. J. Electrochem Soc, 1965, 112: 1025.
- [8] William H. Thomason. Quantitative measurement of hydrogen charging rates into steel surfaces exposed to seawater under varying cathodic protection levels [J]. MP, 1988, 27: 63.