

国产 X80 管线钢的 H₂S 应力腐蚀开裂行为

奚运涛¹, 刘道新¹, 蔡杭平², 樊明峰², 鲜宁¹

1. 西北工业大学 腐蚀与防护研究室, 西安 710072; 2. 河北廊坊管道工程有限公司, 廊坊 065000

摘要:采用三点弯曲加载法,研究了国产 X80 管线钢及其焊接接头的抗 H₂S 环境应力腐蚀开裂 (SSCC) 行为. 结果表明,热影响区 (HAZ) 对应力腐蚀开裂最为敏感,主要是 HAZ 组织不均匀、晶粒粗大、硬度大,易引起局部腐蚀,从而导致该区 SSCC 敏感性高. 母材的纵向和横向取样对 H₂S 应力腐蚀不敏感,薄壁管材较厚壁管材有更好的 H₂S 环境应力腐蚀抗力.

关键词:X80 钢; 管线钢; 焊缝; H₂S 环境; 硫化物应力腐蚀

中图分类号:TG172.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2007)02-0103-03

STRESS CORROSION CRACKING BEHAVIOR OF DOMESTIC X80 PIPELINE STEEL IN H₂S ENVIRONMENT

XI Yun-tao¹, LIU Dao-xin¹, CAI Hang-ping², FAN Ming-feng², XIAN Ning¹

1. Corrosion and Protection Research Lab., Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072;

2. China Petroleum Pipeline Engineering Corporation, Langfang 065000

Abstract: The sulfide induced stress corrosion cracking (SSCC) behavior of the weld seam and base metal of pipeline steel X80 was investigated by using the 3-point bend loading method in H₂S environment. The results show that the heat-affected zone (HAZ) is the most sensitive area to stress corrosion cracking due to its high hardness and coarse grained microstructure. The rolling direction of the base metal has little influence on the SSCC behavior of the steel shows little angular dependence of the samples on the rolling direction of the steel plate. The SSCC resistance of the thin-wall steel tube is higher than that of the thick-wall tube. The relationship between the microstructure, mechanic properties and corrosion resistance of the welded seam was researched.

Keywords: X80 steel; pipeline; weld seam; H₂S; sulfide induced stress corrosion cracking

加大管道直径,增加管道工作压力是提高管道输送效率的有效途径,也是管道建设的基本方向. 目前我国技术比较成熟的、较为常用的管线钢为 X65 和 X70 等中低强度钢. 虽然 1985 年, X80 钢就已经正式列入了美国石油学会 API5L 标准中,但由于某些原因,目前该钢种在国内仍处于研究和试用阶段^[1,2].

输送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 H₂S 环境应力腐蚀开裂 (Sulfide Stress Corrosion Cracking, 缩写为 SSCC), 是管线钢各种腐蚀破坏中危险性最

大的一种,并且随着管线钢强度级别的提高,SSCC 敏感性明显增强. 因此,为确保油气输送的安全性和长寿命,研究 X80 高强度管线钢的 SSCC 行为及其控制因素十分重要. 为此,本文针对国产 X80 管线钢及其焊接接头,依据美国腐蚀工程协会 (NACE) 标准,采用三点弯曲加载法评价了管线钢不同部位的 SSCC 敏感性. 利用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM) 及显微硬度仪等分析了从母材到焊缝中心,各个区域显微组织和显微硬度的变化趋势,探讨了 SSCC 发生的机理.

1 实验方法

1.1 三点弯曲加载法

国际上普遍采用美国腐蚀工程师协会 (NACE) 标准 TM0177“含 H₂S 环境中金属材料抗硫化物应力开裂实验室试验”方法进行 SSCC 试验^[3]. 该标准中共有 4 种试验方法,均可有效的检测出材料的抗 SSCC 性能. 考虑实验室现有条件,本次试验选用三点弯曲加载法施加外载荷.

试样施加的外载荷是通过试样变形时的挠度来确定,具

收稿日期:2006-04-04 初稿;2006-07-12 修改稿

基金项目:国家自然科学基金 (50171054);石油管力学和环境行为重点实验室开放基金

作者简介:奚运涛 (1978 -),男,博士研究生,研究方向为焊接、腐蚀防护和表面工程.

Tel:13572914836 E-mail:xyt1978@mail.nwpu.edu.cn

体计算见以下公式:

$$D = \frac{SL^2}{6Et} \quad (1)$$

式中: D 为试样加载后的挠度 (mm), S 为加载应力 (MPa), L 为试样长度 (mm), E 为材料的弹性模量 (GPa), t 为试样厚度 (mm).

试样及其施加外部载荷示意图如图 1 和图 2 所示. 试样尺寸规格为 $67.3 \text{ mm} \times 4.57 \text{ mm} \times 1.52 \text{ mm}$, 其中 67.3 为试样长向, 1.52 为试样厚度方向, 与管材厚度方向一致. 腐蚀介质为 H_2S 气体饱和的 0.5% 冰醋酸 + 5% NaCl 水溶液,

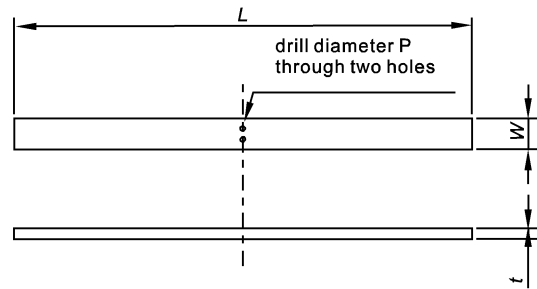


Fig. 1 Specimens of standard bent-beam test

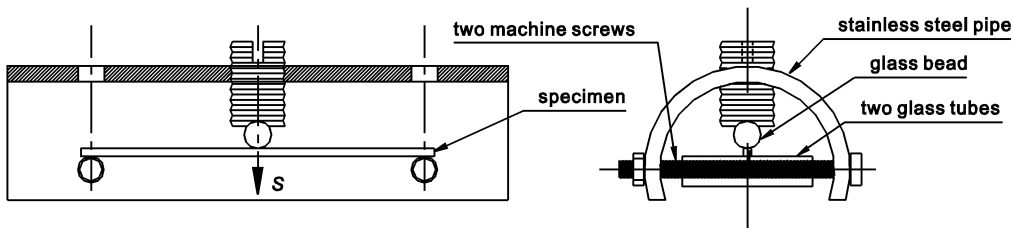


Fig. 2 Stressing fixture for bent-beam test specimens

常温常压, 实验周期为 720 h, 每组平行试样为 3 个. 试样施加外载荷后放入试验容器中, 注入配置好的溶液, 然后封闭容器. 立即通入高纯氮气, 驱除容器中的空气 $1 \text{ h} \sim 2 \text{ h}$. 当驱赶空气完毕后, 通入 H_2S 气体, 开始计算试验时间. 试验期间维持腐蚀溶液中含有饱和 H_2S 气体. 经一个试验周期后如果试样发生断裂, 说明该材料对 SSCC 比较敏感; 反之, 则说明其抗 SSCC 能力较强.

1.2 实验方法

试验材料采用国产 X80 管线钢, 其化学成分为 (mass%): $0.065 \text{ C}, 0.024 \text{ Si}, 0.001 \text{ Cu}, 0.38 \text{ Ni}, 0.057 \text{ Nb}, 1.85 \text{ Mn}, 0.011 \text{ P}, 0.003 \text{ S}$, 余 Fe. 该管线钢的屈服强度和抗拉强度分别为 560 MPa 和 675 MPa , 试样直接取自壁厚分别为 18 mm 和 8 mm 两种规格的焊管.

试样长向取样分别按母材纵向 (平行管子轴线方向)、母材横向 (垂直于管子轴线方向)、焊缝区 (垂直于焊缝) 及热影响区 (平行于焊缝) 等不同方式从焊管上截取, 同一条件下的平行试样取 3 件. 试样加力均取 $0.72\sigma_s$ (σ_s 为国产 X80 钢的纵向屈服强度). 腐蚀断裂形态特征采用 HITACHI S-570 扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 并用 XJL-03 立式光学金相显微镜分析焊接接头及母材的组织结构.

2 结果与分析

2.1 SSCC 试验

三点弯曲加载 SSCC 试验结果表明, 在 720 h 内, 薄壁和厚壁管材的焊缝区试样均未发生应力腐蚀开裂. 薄壁管材仅热影响区试样断裂, 而厚壁管材的母材纵向、横向试样, 及热影响区试样均发生了断裂. 对断裂试样进行断口扫描电镜观察, 如图 3 所示.

由图 3a 可以看出, HAZ 腐蚀产物为片状杂乱分布, 产物晶粒间的间隙较大, 不能形成很好的保护膜. 腐蚀生成的硫化铁腐蚀产物与钢铁表面的粘结力差, 易脱落, 易氧化, 并且

它的电位较正, 可以与钢铁基体之间构成一个活跃的微电池, 进而加速腐蚀. 此外, H 原子半径小, 很容易穿过疏松的腐蚀产物膜渗入到金属基体, 并聚集在夹杂物或粗大组织周围, 引起氢脆. 由图 3b 可以看出, 热影响区断口上分布着非连续的结晶型腐蚀产物, 主要由 FeS 组成, 断裂形态为沿晶和准解理混合型. HAZ 区硬度高, 存在大量淬硬组织和缺陷, 内应力较高, 塑性变形能力差, 裂纹扩展的阻力低, 因此 HAZ 区成为 SSCC 较为敏感的部位. 试验结果也证明, 不论是厚壁还是薄壁管材的热影响区均表现出较高的应力腐蚀敏感性.

三点弯曲加载试验结果还表明, 母材的取向对应力腐蚀开裂的敏感性影响不大, 管材纵向和横向抗 SSCC 性能基本相同. 但是厚壁比薄壁母材易发生应力腐蚀开裂. 分析其原因主要为: 厚壁母材轧制组织结构不及薄壁母材优, 内部缺陷和成分偏析相对较高; 制样过程中, 厚壁母材引入的残余张应力较高; 厚壁母材较薄壁母材在受力中的平面应变份额较高, 断裂阻力相对较低.

2.2 金相组织

图 4 所示为 X80 管线钢焊缝试样不同区域的微观金相组织结构. X80 管线钢母材组织主要以针状铁素体为主, 呈

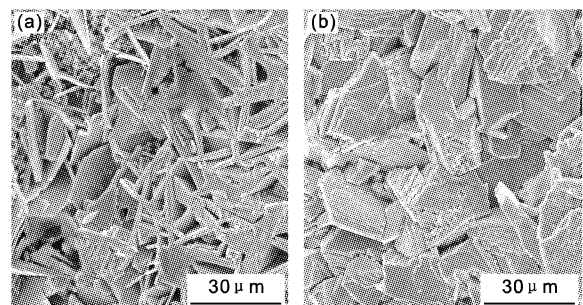


Fig. 3 Fractograph of HAZ fracture specimens
(a) corrosion products, (b) mixed mode fracture

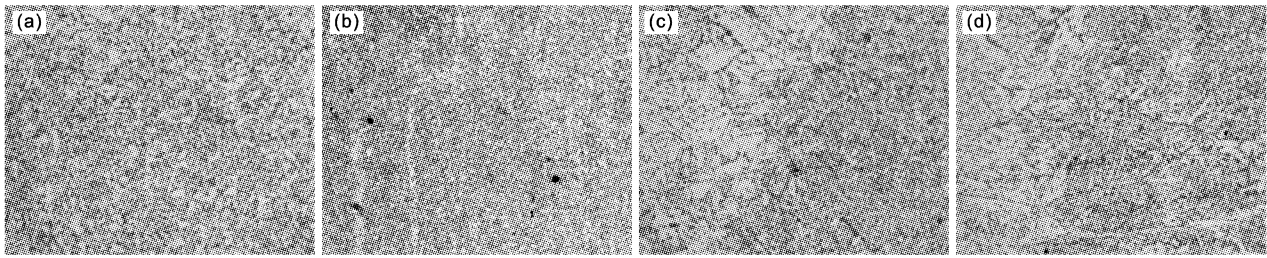


Fig. 4 Microstructures in various regions of welding seam ($\times 400$)
(a) base metal, (b) welding seam center, (c) fusion zone, (d) over heated zone

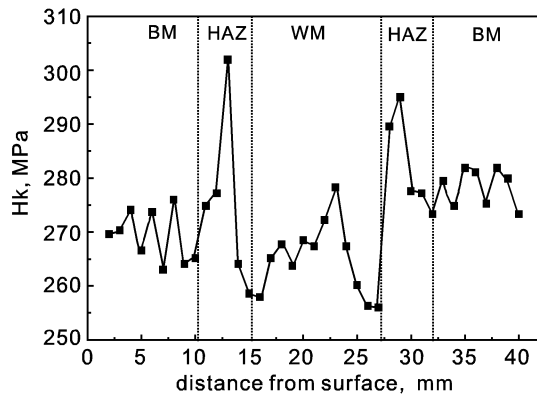


Fig. 5 Microhardness distribution of joint zone

细小而多方向分布(见图4a)。由图4b可以看出,焊缝组织主要为晶内形核的针状铁素体组织和多边形铁素体,晶粒较母材更加均匀细小。

由图4c、d可以看出,热影响区中的熔合区和过热区组织粗大,熔合区组织主要为粗化的先共析铁素体、针状铁素体和少量珠光体,分布很不均匀。过热区中奥氏体晶粒发生急剧长大,冷却后得到粗大的组织,主要为板条马氏体和M-A组元,使焊接接头冲击韧性明显下降。由于热影响区中出现了硬度较大的马氏体组织及大量缺陷(位错、滑移等),并且内部存在大量残余应力,使得焊接接头的机械性能下降,容易产生应力腐蚀,这在SSCC试验中得到证明。

2.3 焊接接头显微硬度分布

图5所示为焊接接头各区域的显微硬度分布。与母材相比,热影响区的硬度显著增大,且具有明显的不均匀性。而熔合线附近硬度最低,焊缝中心区域的硬度值与母材的基本相当,略有偏低。

由此可见,硬度值的测试结果与金相组织结构的观察结果是一致的,过热区产生了粗大的马氏体淬硬组织,造成硬度值明显升高。焊缝中心由于焊接热循环作用,形成了晶粒更加细小的铁素体组织,硬度略低于母材。熔合线附近硬度

偏低有可能是热影响区软化造成的。

3 结论

1. 厚壁和薄壁管材的热影响区均表现出较高的SSCC敏感性。原因为焊接过程造成热影响区与母材的组织结构明显不同,热影响区晶粒严重长大,组织不均匀,显微硬度明显提高,耐腐蚀性能降低,由此导致该区为H₂S环境应力腐蚀(SSCC)最为敏感的部位。

2. 母材的取向对应力腐蚀开裂的敏感性影响不大,厚壁母材较薄壁母材易发生应力腐蚀开裂。

参考文献:

- [1] 潘家华. 我国管材及制管工业的发展趋势[J]. 焊管, 2003, 26(5): 1.
- [2] 杨本安. 我国原油天然气输送用管的发展[J]. 焊管, 1998, 21(4): 31.
- [3] NACE Standard TM0177-2000. Laboratory testing of metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S environments [S].
- [4] 乔利杰, 王燕彬, 褚武扬. 应力腐蚀机理[M]. 北京: 科学出版社, 1993. 20.
- [5] 赵明纯, 单以银, 李玉海, 等. 显微组织对管线钢硫化物应力腐蚀开裂的影响[J]. 金属学报, 2001, 37(10): 1087.
- [6] L W Tsay, Y C Chen, S L I Chan. Sulfide stress corrosion cracking and fatigue crack growth of welded TMCP API 5L X65 pipe-line steel [J]. International Journal of Fatigue, 2001(23): 103.
- [7] 李云涛, 杜则裕, 陶勇闯, 等. 国产X70管线钢及其焊缝的氢致裂纹[J]. 焊接学报, 2004. 10, (25)5: 104.
- [8] K R Trethewey, D A Sargeant. Applications of the scanning reference electrode technique to localized corrosion [J]. Corrosion Science, 1993, 35(4): 127.
- [9] N Cui, S Chiovell. Use of scanning reference electrode technique for characterizing pitting corrosion [J]. Electrochemical Communication, 2001(3): 716.