

显微组织对管线钢硫化物应力腐蚀开裂的影响*

赵明纯¹⁾ 单以银¹⁾ 李玉海^{1,2)} 杨柯¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 沈阳工业学院材料科学与工程分院, 沈阳 110016

摘 要 研究了不同显微组织管线钢的抗硫化物应力腐蚀开裂 (SSCC) 行为。结果表明, 细小针状铁素体为主的显微组织抗 SSCC 性能最佳, 超细铁素体的显微组织次之, (铁素体 + 珠光体) 的显微组织最差。分析表明, 氢脆是高强度管线钢在 SSCC 中的主要破坏形式; 针状铁素体为主的显微组织, 其内部的高密度缠结位错和弥散析出的碳氮化物起到了强烈的氢陷阱作用, 表现出最佳的抗 SSCC 性能。

关键词 管线钢, 显微组织, 氢陷阱, 硫化物, 应力腐蚀开裂

中图法分类号 TG142, TG172

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)10-1087-06

EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON SULFIDE STRESS CORROSION CRACKING OF PIPELINE STEELS

ZHAO Mingchun¹⁾, SHAN Yiyin¹⁾, LI Yuhai^{1,2)}, YANG Ke¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Materials Science and Engineering, Shenyang Institute of Technology, Shenyang 110016

Correspondent: ZHAO Mingchun, Tel: (024)23843531-55614, Fax: (024) 23891320,

E-mail: mczhao@imr.ac.cn

Manuscript received 2001-03-09, in revised form 2001-06-11

ABSTRACT Study on sulfide stress corrosion cracking (SSCC) of pipeline steels with different microstructures was carried out. The results show that the microstructure dominated by fine acicular ferrite has the best resistant ability to SSCC, the microstructure of ultrafine ferrite is in the second position, and the microstructure mixed by ferrite and pearlite is relatively worse. It is analyzed that hydrogen embrittlement is the main failure mechanism for high strength pipeline steels in SSCC, and both the high density tangled dislocation and the fine carbonitride in acicular ferrite play a strong role of hydrogen traps, which result in a better resistance to SSCC.

KEY WORDS pipeline steel, microstructure, hydrogen trap, sulfide, stress corrosion cracking

硫化氢 (H₂S) 是石油和天然气中最具腐蚀作用的有害介质之一, 严重地影响着油气输送管线的使用寿命, 制约着油气输送管线钢材料的发展。随着对石油、天然气的极大需求, 发展更高强度级别的管线钢变得更为迫切。然而管线钢强度级别提高, 对其抗硫化物应力腐蚀开裂 (SSCC) 性能的要求也愈来愈高。已有的研究工作^[1,2]表明, X60—X80 强度级别的管线钢对氢脆断裂很敏感, 而绝大多数情况下的氢脆和 SSCC 有关, 且强度级别越高对氢脆越敏感, 从而抗 SSCC 性能越低。因此, 在提高管线钢强度级别的同时, 必须兼顾其抗 SSCC 性能。

从文献 [3,4] 可知, 化学成分和显微组织对管线钢的抗 SSCC 性能起着非常重要的作用。不同的化学成分、不同的控轧控冷工艺, 会产生不同的显微组织, 从而会有不同的抗 SSCC 性能。在当前管线钢的研究和应用中, 根据其显微组织, 常常可分为两大类: 铁素体 + 珠光体钢与针状铁素体钢。当后者具有针状铁素体为主的“针状铁素体 + 少量多边形铁素体”的显微组织时, 具有优良的强韧性^[5], 对高性能管线钢的发展具有很大的吸引力。近年来, “等轴铁素体 + 少量多边形铁素体”的超细铁素体显微组织由于具有较高的强度和较好的韧性, 也引起了人们的注意^[6]。但在过去的很长一段时间内, 不同显微组织对抗 SSCC 性能的影响未得到足够重视, 尤其对以针状铁素体为主的显微组织和超细铁素体的显微组织的抗 SSCC 性能尚不很清楚。为发展具有优良抗 SSCC 性能的高强度级别管线

* 国家 973 重大基础研究项目 G1998061511 资助

收到初稿日期: 2001-03-09, 收到修改稿日期: 2001-06-11

作者简介: 赵明纯, 男, 1974 年生, 博士生

钢材料, 本工作利用由两种材料通过控制轧控冷所得到的不同组织的试样, 参照国际上通用的 NACE TM0177-96 中“Method B”标准^[7], 研究了不同组织的 SSCC 敏感性, 并深入探讨了显微组织对抗 SSCC 的影响机制。

1 实验方法

本实验选用两种管线钢材料, 它们的化学成分见表 1, 其中 No.1 为中国科学院金属研究所开发的抗 SSCC 管线钢材料, No.2 为商业用抗 SSCC 管线钢材料。对材料 No.1, 采用两种不同的控制轧工艺: 第一种工艺, 终轧后立即以 20 °C/s 冷速冷却到 400 °C, 再放入 500 °C 的模拟卷取炉中保温 1 h 后随炉模拟卷取, 把得到的显微组织, 记作 No.1A; 第二种工艺, 终轧后立即以 20 °C/s 冷速冷却到室温, 把得到的显微组织记作 No.1B。材料 No.2 的显微组织, 记作 No.2C。

抗 SSCC 实验参照 NACE TM0177-96 中的“Method B”标准。试样全部采用横向截取, 尺寸为 1.5 mm×4.6 mm×68 mm, 沿宽度方向在中心部位带有两个直径为 0.7 mm 的应力集中孔。腐蚀介质为: CH₃COOH (0.5%)+ 蒸馏水 (99.5%)+ 通入饱和 H₂S 气体。

为更好地研究不同显微组织的影响规律, 本实验在两个方面与 NACE 标准有所不同: (1) 采用持续通入 H₂S 气体的方法, 这样既可保持介质中 H₂S 浓度的饱和, 又不致产生大的波动; (2) 在一定名义应力下经 150 h 后取出试样, 在光学显微镜下观察, 如发现全部试样孔边均未产生裂纹, 则提高实验应力, 这样既可比较不同显微组织的抗 SSCC 性能, 又提高了实验效率。

名义应力是指对试样加载后, 无论挠度有多大, 都视弯曲为完全弹性, 且不考虑小孔引起的应力集中, 此时根据挠度计算出的受弯面最大张应力为^[7]

$$S = \frac{6EtD}{L^2} \quad (1)$$

式中, E 为弹性模量, MPa; t 为厚度, mm; D 为中截面最大挠度, mm; L 为跨距, mm。

2 实验结果与分析

2.1 显微组织及其力学性能

对 No.1A, No.1B 和 No.2C 这 3 种不同显微组织类型的材料, 在光学显微镜下进行组织观察, 按照 ASTM E-5M(96) 标准进行力学性能测试, 结果见表 2。

3 种显微组织类型的晶粒都很细小, 晶粒尺寸均为微米量级。这有利于强度和韧性的提高。No.1A 为细小的以针状铁素体为主的显微组织, 晶粒尺寸约为 4 μm(图 1a); No.1B 为超细铁素体显微组织, 晶粒尺寸约为 1 μm(图 1b); 而 No.2C 为(铁素体+珠光体)的显微组织, 晶粒尺寸约为 10 μm, 其中珠光体沿轧制方向略呈带状分布(图 1c)。

2.2 临界应力 S_c 与宏观腐蚀形貌

临界应力 S_c 是一个用来比较不同材料抗 SSCC 优劣的参数, 在相同条件下, 材料的 S_c 值越大, 其抗 SSCC 性能越好, 可用下式计算 S_c 值^[7]

$$S_c = \frac{\sum(S/70) + 2 \sum T}{n} \quad (2)$$

式中, S 为名义应力, n 为试样个数, T 为开裂状态, 开裂取值“-1”, 不开裂取值“+1”。最终按式(2)给出的 S_c 的单位为 70 MPa, 剔除 $S/70$ 与 S_c 相差大于 ±3 的实验数据。

表 3 列出了 3 种显微组织类型材料的 SSCC 实验结果以及相应的 S_c 值。从表中可以看出, 管线钢的显微组织对其抗 SSCC 性能有较强烈的影响。在本实验的 3 种显微组织类型中, No.1A ($\sigma_s=529$ MPa) 和 No.1B ($\sigma_s=477$ MPa) 的抗 SSCC 性能明显优于 No.2C ($\sigma_s=529$ MPa)。即使同一种材料, 不同显微组织类型的抗

表 1 实验用钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of tested steels

Steel No.	(mass fraction, %)										
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Nb	V	Ti	Al	Mo	S+P+O+N
1	0.025	0.24	1.56	-	-	0.039	0.019	-	-	0.32	0.0131
2	0.070	0.25	0.90	0.2	0.2	0.040	0.040	0.015	0.023	-	0.0165

表 2 不同显微组织的力学性能

Table 2 Mechanical properties of the steels with different microstructures

Sample No.	σ_s MPa	σ_b MPa	σ_s/σ_b	δ_5 %	ψ %	$a_{kv}^{1)}$ J/cm ²
1A	529	595	0.89	27.7	85.3	398
1B	477	625	0.76	27.0	72.6	-
2C	529	590	0.90	32.6	75.7	256

1) impact sample size 5 mm×10 mm×55 mm, tested temperature -60 °C



图 1 管线钢 3 种显微组织类型的金相照片

Fig.1 Optical micrographs of pipeline steel with different microstructures

- (a) No.1A, microstructure dominated by acicular ferrite
- (b) No.1B, microstructure of ultrafine ferrite
- (c) No.2C, microstructure mixed by polygonal ferrite and pearlite

SSCC 性能也不同, No.1A 优于 No.1B. 在 3 种显微组织类型中, No.1A 的抗 SSCC 性能最好. 当名义应力增至 1260 MPa 时, 仍未发生开裂.

表 3 不同显微组织的 SSCC 实验结果及 S_c 值

Table 3 Result of SSCC experiment and S_c value for different microstructures (room temperature, 150 h) (S —pseudo-stress, n_{tot} —number of specimen, n_{crack} —number of cracking specimen)

S MPa	(number)					
	No.1A		No.1B		No.2C	
	n_{tot}	n_{crack}	n_{tot}	n_{crack}	n_{tot}	n_{crack}
90% σ_s	2	0	2	0	2	0
630	2	0			3	0
700			2	0		
770	2	0			3	0
840			2	0		
910	2	0			5	0
1000			2	0		
1050	2	0	2	0	4	3
1120	3	0	3	0	3	3
1260	3	0	2	2	2	2
S_c , 70 MPa	19		17		14.4	

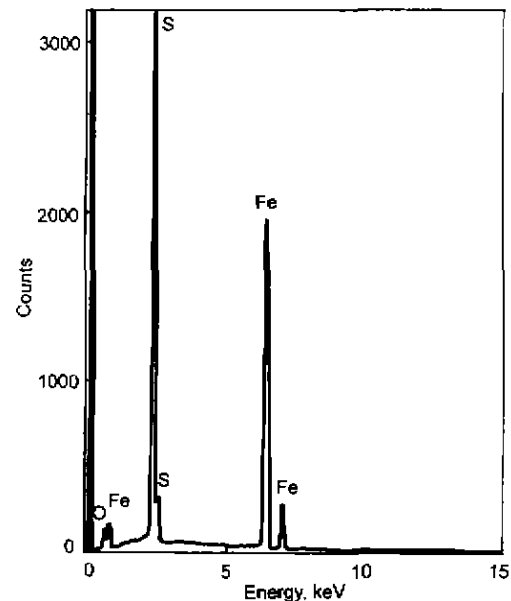


图 2 No.2C 中腐蚀产物的能谱图

Fig.2 Energy spectrum of corrosion product for No.2C

对实验后的试样进行了 SEM 观察, 所有试样表面均覆盖着一层黑褐色的腐蚀产物, 未发现点蚀坑, 都为均匀腐蚀. 从带裂纹的试样断口可见, 从裂纹源区到裂纹尖端整个区域, 在厚厚的层状腐蚀物中浮着或镶嵌着大小不等的结晶状腐蚀颗粒, 最大的约为 $50 \mu\text{m}$. 能谱分析结果表明这些腐蚀产物主要为 FeS(图 2).

当名义应力为 90% σ_s 时, No.2C 试样表面已腐蚀得较严重. 其孔边直角处显得更为粗糙, 有些地方产生了尖锐缺口. 原来加载时形成的 Lüders 带处有很深的沟槽

(图 3a); 而 No.1A 的对应位置则相对光滑 (图 3b). 当名义应力为 1050 MPa 时, No.2C 试样两孔周围已开始出现裂纹, 且裂纹比较曲折 (图 3c). 继续提高应力至 1120 MPa 时, 裂纹变得平直, 甚至断裂 (图 3d). 当名义应力增加到 1260 MPa 时, No.1B 试样也开始起裂

从断口扫描照片可以清楚看到, 由于应力集中与 SSCC 相互作用的缘故, 裂纹起源于小孔与最大张应力面交界的过渡直角处, 在两孔内边缘分别起裂, 各有一条

主裂纹沿深度与相对的两方向扩展, 最终连为一体, 在相交处显示有一撕裂平台 (图 4a).

2.3 SSCC 机理

在饱和硫化氢溶液中, H₂S 首先在水溶液中发生分

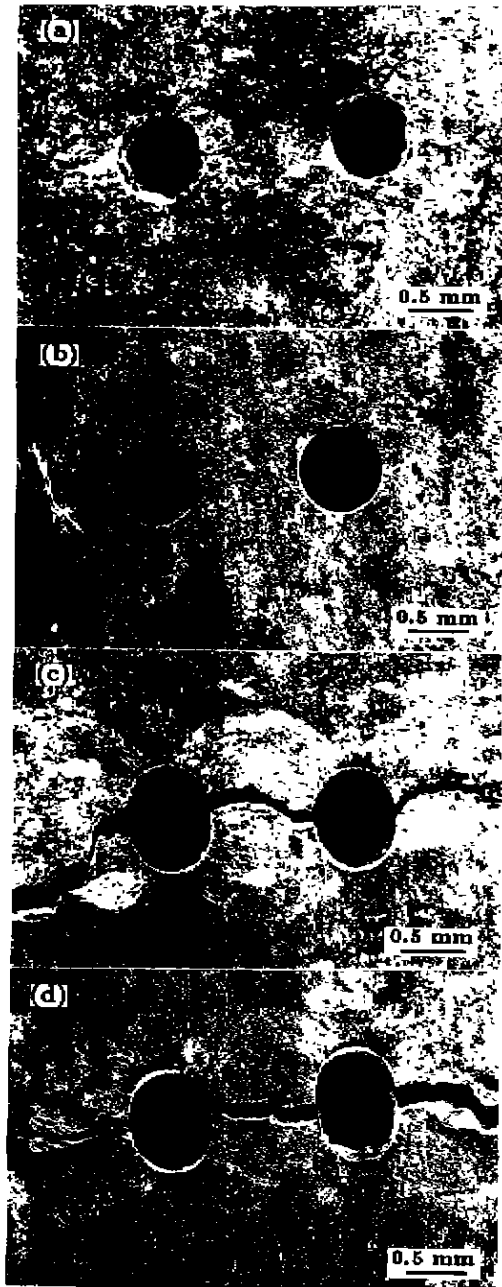


图 3 试样的宏观腐蚀形貌

Fig.3 Macroscopical corrosion appearances of samples
(a) No.2C, 90%σ_n (b) No 1A, 90%σ_n
(c) No.2C, 1050 MPa (d) No 2C, 1120 MPa



图 4 No.2C 开裂试样的断口照片

Fig.4 Fracture surfaces of sample No 2C cracked under stress of 1260 MPa

- (a) link of two main crack
- (b) crystal granule with FeS corrosion groove
- (c) microcracks on fracture surface
- (d) crack propagation fashion

解, 即: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$, $\text{HS}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$. 在拉应力作用下, 材料表面钝化膜破裂, Fe 在水溶液中发生的反应为: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$, 并由此发生反应: $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$. 所放出的电子被 H^+ 吸收, 即: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}$. 反应生成的 FeS 腐蚀产物存在有缺陷结构, 在其腐蚀层和结晶颗粒表面有许多裂纹和腐蚀沟槽 (图 4b), 这更有利于 H_2S 溶液的渗入, 使反应继续进行下去. 并且 FeS 和基体的结合力差, 易脱落, 其电位也较正, 作为负极可以和基体构成一活跃的微电池, 在含有 H_2S 的水溶液中不能对进一步的应力腐蚀提供保护作用. 反应生成的氢, 一部分结合成氢气溢出; 另一部分进入裂纹尖端塑性区, 由于 H_2 的积聚而产生很高的氢压, 当其达到一临界值时, 引起微观区域断裂, 导致裂纹的形成. 在断口形貌观察中可看到许多微裂纹 (见图 4c), 亦进一步说明了上述氢脆过程的发生. 本实验所用试样, 在小孔直角过渡处的应力集中最大, 且出现了塑性应变能很高的 Lüders 带. 因此, 在拉应力作用下此处最容易吸收氢而引起氢脆, 使得裂纹最可能首先在此处萌生, 然后沿晶扩展 (见图 4d).

2.4 显微组织的影响

钢的强度通常是影响抗 SSCC 性能的一个重要因素. 一般认为^[8], 钢的屈服强度越高, 其抗 SSCC 性能越差. 然而对于本实验的 3 种显微组织类型, No.1A 与 No.2C 的屈服强度相同, No.1B 的屈服强度相对较小. 但其抗 SSCC 性能, No.1A 最好, No.1B 次之, No.2C 最差. 故除了强度因素外, 还会有其它因素强烈地影响着材料的抗 SSCC 性能.

管线钢的 SSCC 过程通常分为裂纹的萌生和扩展两个阶段. 表 3 结果表明, 不同的显微组织类型, 具有不同的抗 SSCC 性能. 因此, 本文主要从显微组织对 SSCC 裂纹的萌生和扩展的作用机理来比较不同显微组织的抗 SSCC 行为, 并且进一步探讨了显微组织对抗 SSCC 的作用.

在 No.2C 中, 显微组织由多边形铁素体和略呈带状分布的珠光体组成 (见图 1c). 由于碳化物和 MnS 等夹杂物常在带状珠光体边界析出, 在应力作用下, 氢易于在此处沉淀而引起微观区域氢脆, 从而产生许多微裂纹, 此即为裂纹萌生阶段. 在裂纹扩展阶段, 对于由铁素体和渗碳体组成的层状珠光体组织, 萌生的微裂纹易于在这些区域长大连接起来, 从而促进了主裂纹的扩展长大. 据文献^[9]报道, 带状组织对 SSCC 非常敏感, 能明显降低钢的抗 SSCC 性能. 本实验 No.2C 中存在带状珠光体, 它提供了更为敏感的 SSCC 裂纹萌生和扩展的路径, 因此表现出较差的抗 SSCC 性能.

在 No.1A (图 1a) 和 No.1B (图 1b) 试样中, 基本不存在对 SSCC 裂纹萌生和扩展特别敏感的带状珠光体, 且晶粒尺寸也较细小. 氢渗入后引起的氢压, 可由更多的

晶粒所承受; 并且材料成分中 C (0.025%) 和 S (0.0006%) 等含量很低, 夹杂物含量少. 因此, 不易引起氢脆而萌生裂纹. 即使由于氢脆产生了微裂纹, 在裂纹扩展阶段, 由于晶粒细小且晶界较多, 微裂纹将在晶界处受到阻碍, 从而不易扩展长大. 特别是细小的以针状铁素体为主的显微组织 No.1A, 根据断裂过程对断裂单元所进行的针状铁素体“有效晶粒”尺寸的分析^[10], 针状铁素体的“有效晶粒”是针状铁素体条束. 裂纹扩展必定强烈地受到这些彼此咬合、互相交错分布的细小条束的阻碍. 组织细化对材料抗 SSCC 性能的影响已有报道^[11]. 因此相对 No.2C, 由于带状珠光体的基本消失和晶粒细化, No.1A 和 No.1B 具有较好的抗 SSCC 性能.

对 No.1A 和 No.1B 的抗 SSCC 性能的分析, 可从控轧控冷工艺制度对组织形成的影响机制入手. No.1B 的超细铁素体显微组织的形成是形变诱导铁素体和铁素体动态再结晶两种机制共同作用的结果, 除了表层变形严重的晶粒存在较高的位错密度外, 直接由奥氏体转变而来的铁素体内位错密度较低, 终轧后以 $20\text{ }^\circ\text{C/s}$ 直接冷却到室温, 微合金元素的碳氮化物弥散析出效果不很明显 (特别是 V(C,N), 因为其最佳析出温度约在 $500\text{—}600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间). 相比之下, No.1A 具有以细小的针状铁素体为主的显微组织, 针状铁素体在切变过程中产生了高密度的位错. 在 TEM 下可观察到针状铁素体是由细微的亚结构和高密度位错的细板条组成 (图 5a), 高密度的位错互交错缠结成网络状 (图 5b), 终轧后以 $20\text{ }^\circ\text{C/s}$ 冷却到 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 再放入 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 模拟卷取炉中保温 1 h 后随炉模拟卷取. 在这个控制冷却过程中, 碳氮化物弥散析出效果相当明显 (特别是 V(C,N)), 且常在位错上析出 (图 5b). 根据 Darken 和 Smith^[12] 的论述, 这些弥散的碳氮化物是钢中存在的强烈氢陷阱, 为氢的重新分布提供了众多位置, 有助于阻碍在局部区域产生很高氢压而发生的微观区域氢脆, 从而显著削弱氢在钢中的作用而不易引起裂纹萌生. 弥散的碳氮化物改善材料的抗 SSCC 性能, 在文献中已有报道^[13]. 另外, 材料中的位错对抗 SSCC 性能也有很大的影响, 氢可在位错周围形成气团, 氢气团能跟随位错一起运动. 王燕斌等^[14]提出, 对于体心立方金属, 带有氢气团的运动位错可以通过位错反应形成解理裂纹核, 会将氢留在该裂纹核处, 引起氢脆. 对位错密度较低的 No.1B, 位错对抗 SSCC 的作用机理可以得到解释. 但是, 对具有交错缠结成网状位错的 No.1A, 其位错可动性远不如 No.1B, 并且在其上弥散析出的碳氮化物对位错起强烈的钉扎作用, 因此, 位错因运动而引起氢脆的可能性将大幅度下降. 在一定意义上, 这类位错可相当于氢陷阱, 有助于提高材料的抗 SSCC 性能. 因此, 针状铁素体为主的 No.1A, 由于其内部的高密度位错和弥散析出的碳氮化物起到了强烈的氢陷阱作用, 显著提高了抗 SSCC

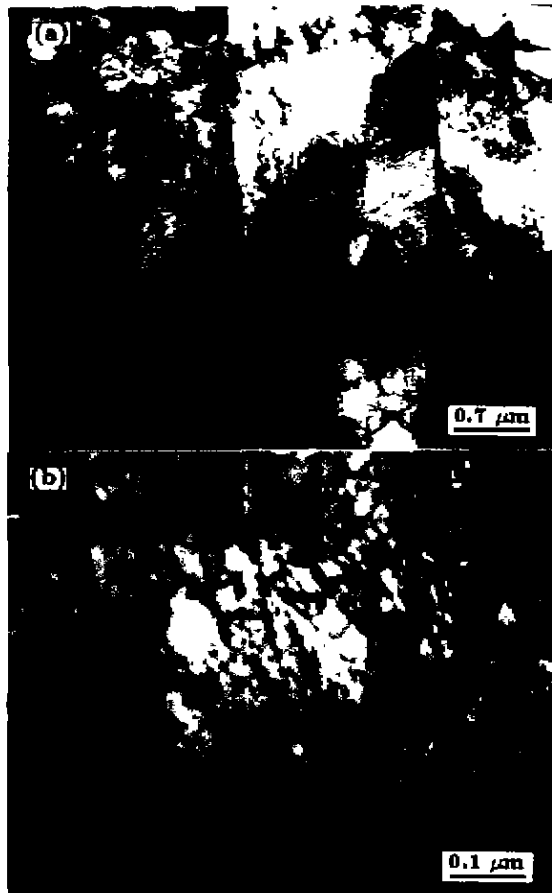


图5 No.1A 在 TEM 下针状铁素体的特征

Fig.5 TEM micrographies showing the features of acicular ferrite for No.1A

- (a) fine plates with ultra-fine substructure and high density dislocation
 (b) fine carbonitrides dispersed in the dislocation webs

能力,因而具有优良的抗 SSCC 性能。

化学成分对管线钢抗 SSCC 性能也有重要的影响,体现在提高管线钢的耐蚀性、改变管线钢的显微组织特征等诸方面,已有很多文献详细报道。特别是 Mo 元素,其质量分数在 0.3% 左右时对管线钢抗 SSCC 性能最佳^[15],如本研究中的 No.1 材料中含有质量分数为 0.32% 的 Mo,有利于提高 No.1A 和 No.1B 两种组织类型实验

用料的抗 SSCC 性能

3 结论

(1) 以针状铁素体为主的显微组织抗硫化物应力腐蚀开裂 (SSCC) 性能最佳,超细铁素体的显微组织次之,(铁素体 + 珠光体) 的显微组织最差。

(2) 在硫化物应力腐蚀开裂中,高强度管线钢的破坏机理主要是氢脆。组织形态及其内部微观结构对裂纹萌生和扩展起了重要作用,这在很大程度上决定了材料的抗 SSCC 性能。

(3) 以针状铁素体为主的显微组织内部的高密度缠结位错和弥散析出的碳氮化物,起到了强烈的氢陷阱作用,显著提高了材料的抗 SSCC 性能。

参考文献

- [1] Margot-Marette H, Bardou G, Charbonnier J C. *Corrosion Sci*, 1987; 27: 1009
- [2] Hill R T. In: Gray J M, Ko T, Shouhua Z, Wu B R, Xie X S eds., *Proc Int Conf on HSLA Steels*, Metals Park, OH: ASM International, 1985: 753
- [3] Albarran J L, Martinez L, Lopez H F. In: *Corrosion 95*, Houston, TX: NACE, 1995: 154
- [4] Watkins M, Ayer R. In: *Corrosion 95*, Houston, TX: NACE, 1995: 50
- [5] Baczynski G J, Jonas J J, Collins L E. *Metall Mater Trans*, 1999, 20A: 3045
- [6] Hurley P J, Kelly G L, Hodgson P D. *Mater Sci Technol*, 2000; 16: 1273
- [7] *NACE Standard TM0177-96, Method B-NACE Standard Bent-Beam Test*, 1996
- [8] Kaneko T, Ikeda A. *Trans Iron Steel Inst Jpn*, 1988, 28: 575
- [9] Kaue R D. *Int Met Rev*, 1985; 30: 291
- [10] Edmonds D V, Cochrane R C. *Metall Trans*, 1990; 21A: 1527
- [11] Asahi H, Sogo Y, Ueno M, Higashiyama H. *Corrosion*, 1989, 45: 519
- [12] Darken L S, Smith R P. *Corrosion*, 1949; 5: 1
- [13] Charbonnier J C, Margot-Marette H, Brass A M. *Metall Trans*, 1985; 16A: 935
- [14] Wang Y B, Chu W Y, Xiao J M. *Sci Chin*, 1989; (10)A: 1065
- [15] 王燕斌,褚武扬,肖纪美. *中国科学*, 1989; (10)A: 1065
- [15] Liao C-M, Lee J-L. *Corrosion*, 1994; 50: 695