

# API X56 钢在含 H<sub>2</sub>S 的海洋大气中的应力腐蚀开裂

郑传波<sup>1,2</sup> 黄彦良<sup>1</sup> 霍春勇<sup>3</sup> 于青<sup>1,2</sup> 朱永艳<sup>1,2</sup>

(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. 中国石油天然气总公司石油管材研究所 西安 710065)

**摘要:** 采用慢应变速率拉伸及 Devnathan-Stachurski 双电解池技术研究了 X56 钢在模拟海洋大气环境中形变及 H<sub>2</sub>S 含量对其应力腐蚀开裂及氢渗透行为的影响。结果表明, 在 H<sub>2</sub>S 含量相同时, 拉伸速率越小, 试样断裂延伸率越小。在相同拉伸速率下, 随着 H<sub>2</sub>S 含量增大, 试样断裂延伸率减小, 扫描电镜微观分析 (SEM) 表明, 其断裂特征由塑性断裂逐渐转变为脆性断裂。电化学渗氢实验表明, 随着 H<sub>2</sub>S 含量的增大, 第一干湿循环氢渗透电流并不单调增大, H<sub>2</sub>S 对氢渗透电流的作用由 H<sub>2</sub>S 的表面覆盖度和腐蚀产物膜来共同控制。从多个干湿循环来看, H<sub>2</sub>S 可增大氢渗透电流, 材料的渗氢加剧, 脆性增大。

**关键词:** H<sub>2</sub>S 应力腐蚀开裂敏感性 氢脆 大气腐蚀

**中图分类号:** P734; P755.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-4537 (2009) 01-0019-05

## 1 前言

大气腐蚀是自然界中普遍存在的一种腐蚀现象, 它与本体溶液中的腐蚀不同。长期以来, 研究者认为, 大气腐蚀是在薄层液膜下的电化学腐蚀。氢致开裂以及氢脆现象一直是困扰着石油生产及石油化工的一个重要问题。钢材的氢脆易造成巨大的腐蚀灾难。然而, 研究者多集中于本体溶液中氢脆现象的研究, 对于在大气腐蚀中的研究并不多见<sup>[1,2]</sup>。以前的研究认为大气腐蚀中主要的阴极过程是 O 的还原, 而忽略了 H 的还原。近来, 黄彦良等<sup>[3]</sup>系统地揭示了大气腐蚀铁锈层中 H 的还原过程。

另外, 随着石油开采钻井深度的加深, 开采中钢材所处的环境越来越恶劣。H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 以及盐水等腐蚀介质可导致普通腐蚀、硫化物腐蚀、CO<sub>2</sub> 腐蚀和 H 的渗透等腐蚀现象。这些腐蚀现象的存在, 大大限制了石油工业的发展。目前, 我国西部的多数油气田都面临着含水量提高和腐蚀性气体 (如 H<sub>2</sub>S) 增多的局面。H<sub>2</sub>S 的存在可引起钢材的氢脆现象, 给安全生产带来极大的隐患。因此, 探讨和研究钢材的应力腐蚀开裂 (SCC) 行为对于油、气的安全开采和输送, 以

及今后在实践中采取相应措施, 减少或避免灾害性事故的发生有着十分积极的意义。

本文通过慢应变速率拉伸试验和 Devnathan-Stachurski 双电解池技术, 考察了在模拟海洋大气环境中动力形变及 H<sub>2</sub>S 含量对 API X56 钢应力腐蚀断裂及氢渗透行为的影响。

## 2 实验方法

实验材料为 API X56 钢, 其化学成分 (mass%) 为: C 0.22, Mn 1.4, P 0.025, S 0.015。用慢应变速率拉伸实验 (SSRT) 评价 X56 钢的应力腐蚀开裂 (SCC) 敏感性。实验采用  $\Phi 5$  mm 圆柱状的光滑试样, 标距长 25 mm。试样逐级打磨至 600<sup>#</sup>, 经无水乙醇、丙酮清洗后吹干, 放入干燥器中备用。实验时试样的非工作段用聚四氟乙烯带密封。应变速率为  $10^{-8} \text{ s}^{-1} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 实验温度为室温。

用 Devnathan-Stachurski 双电解池技术<sup>[4]</sup>测量腐蚀过程中 H 的渗透量。试样为厚 0.5 mm 的薄片, 两面用砂纸逐级打磨至 600<sup>#</sup>。其中一面镀 Ni。实验溶液加入前, 镀镍侧在 0.2 mol/L NaOH 溶液中钝化 24 h 以上, 使背景电流密度  $< 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

实验溶液用分析纯试剂和蒸馏水配制。为防止 H<sub>2</sub>S 被氧化, 将 FeS 和稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应产生的 H<sub>2</sub>S 气体通入已用高纯氮除氧的海水中, 得到 H<sub>2</sub>S 溶液, 用硫酸根选择电极法测定其浓度<sup>[5]</sup>。实验时以此溶液为母液, 用移液管移取一定量已知浓度的 H<sub>2</sub>S 水溶液至除氧的海水中, 配制成含有不同体积分数 H<sub>2</sub>S

定稿日期: 2007-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40576049), 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-210)

作者简介: 郑传波, 男, 1980 年生, 博士生。研究方向为金属材料应力腐蚀开裂

通讯作者: 黄彦良, E-mail: hyl@ms.qdio.ac.cn

的实验溶液。

SSRT 实验时,用灯芯法将实验溶液引到试样工作段,在试样工作段形成一均匀的薄层液膜,模拟大气腐蚀中的表面液膜。实验时,通入高纯氮气保护  $\text{H}_2\text{S}$  气氛不被氧化。

干湿循环氢渗透实验时,用 0.5 mL 含一定体积分数  $\text{H}_2\text{S}$  的海水溶液润湿试样表面,待表面完全干燥,完成第一循环。后面的循环中,滴加 0.5 mL 的蒸馏水,检测氢渗透电流。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同应变速率对断裂延伸率的影响

从试样在空气中应变速率为  $6.67 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  时的应力应变曲线(图 1 中曲线 1)及试样用含  $1 \times 10^{-4}$  (体积分数)的  $\text{H}_2\text{S}$  海水润湿在不同应变速率下的应力应变曲线(图 1 中曲线 2, 3, 4)可知,随着应变速率的降低,断裂延伸率减小。这是由于随着应变速率的减小,试样到达断裂的时间延长,试样诱捕 H 的时间也延长, H 进入试样的数量增多,致使钢材脆化 [6]。

#### 3.2 $\text{H}_2\text{S}$ 含量对断裂延伸率的影响

试样用含有不同体积分数  $\text{H}_2\text{S}$  的海水润湿,应变速率为  $6.67 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  时的应力应变曲线(图 2)

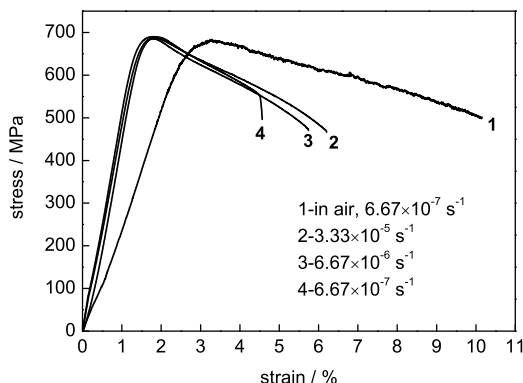


Fig.1 The effect of strain rate on fracture strain. Curves 2,3,4 for samples wetted with  $1 \times 10^{-4}$  (volume fraction)  $\text{H}_2\text{S}$  solution

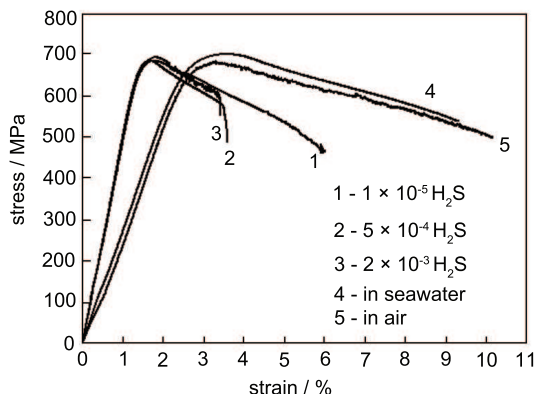
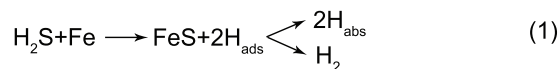


Fig.2 The effect of different volume fraction of  $\text{H}_2\text{S}$  on fracture strain at the strain rate of  $6.67 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

显示,  $\text{H}_2\text{S}$  的存在使试样的断裂延伸率明显变小,并且随着  $\text{H}_2\text{S}$  体积分数的增大,断裂延伸率也随之变小。

钢在含  $\text{H}_2\text{S}$  的介质中,表面会生成  $\text{FeS}$  膜并产生 H 原子 [7],电极反应为



其中,  $\text{H}_{\text{ads}}$  和  $\text{H}_{\text{abs}}$  分别代表吸附在钢表面和扩散进入钢内部的 H。

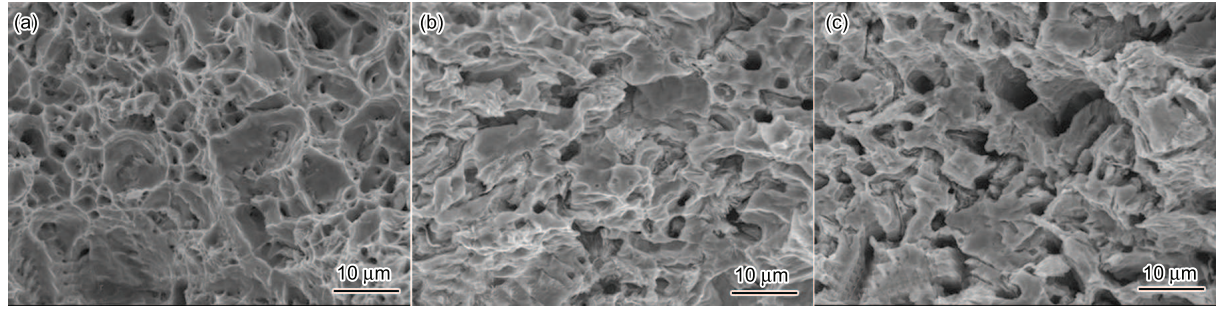
$\text{H}_2\text{S}$  及其在溶液中电离出的  $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  在材料表面的吸附作用能抑制阴极反应产生的 H 原子结合成  $\text{H}_2$ ,从而提高了 H 原子在钢材表面吸附浓度。钢材表面的 H 原子浓度越高,钢材表面和基体金属内部之间产生的 H 浓度梯度越大。在这种梯度力的作用下, H 原子向金属内部的扩散加剧,渗氢电流逐渐增大。H 进入金属内部后 [8],一方面与各种金属缺陷复合在一起,使这些缺陷在溶解过程中成为活性点,并对邻近的电化学特性产生影响,降低了反应的活化能,增加了活化点数,使材料易于腐蚀;另一方面,在拉伸应力的作用下, H 进入金属晶格,使晶格膨胀,降低了原子间的键合力,使其活性增加,更易于腐蚀,因而降低了钢的断裂延伸率,增大了脆断敏感性。这与 SSRT 实验结果(图 2)一致。

#### 3.3 断口微观形貌

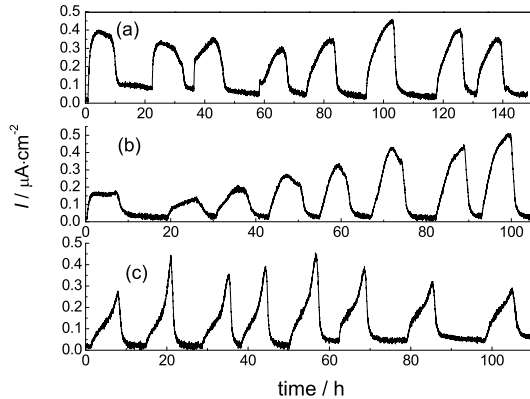
应变速率为  $6.67 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  时, X56 钢在空气中(图 3a)及用含有  $1 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-3}$  (体积分数)  $\text{H}_2\text{S}$  的海水润湿试样表面拉伸后(图 3b,3c)的断口形貌显示,在空气中的断口具有明显的韧窝特征,属于典型的塑性断裂;在含有  $1 \times 10^{-4}$  (体积分数)  $\text{H}_2\text{S}$  的海水溶液中的断口部分区域可以看到明显的脆性断裂特征,并伴有河流状花样。在含有  $1 \times 10^{-3}$  (体积分数)  $\text{H}_2\text{S}$  的海水溶液中的断口呈现河流状花样更多,脆性断裂特征更明显。这与 SSRT 实验结果(图 2)一致。

#### 3.4 $\text{H}_2\text{S}$ 对 X56 的氢渗透行为的影响

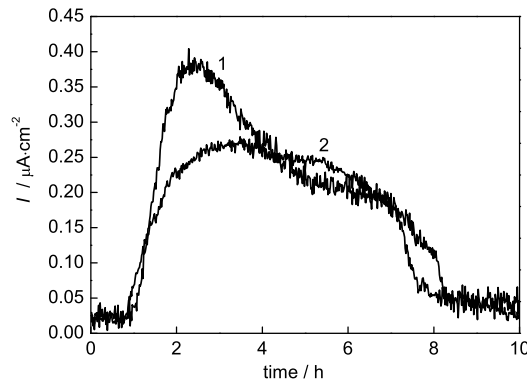
分别用含  $1 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-3}$   $\text{H}_2\text{S}$  (体积分数)的海水润湿试样表面后的氢渗透实验结果如图 4 所示。在模拟表面干湿循环的情况下,各溶液中都可以检测到氢渗透电流的出现,每一次干湿循环都可得到一个氢渗透电流的峰值,并且不同的实验溶液得到不同波形的氢渗透电流。比较第一个循环的氢渗透电流可见,试样用  $1 \times 10^{-5}$  (体积分数)  $\text{H}_2\text{S}$  的海水润湿时具有最大的氢渗透电流,  $\text{H}_2\text{S}$  体积分数增大时,第一个循环的氢渗透电流减小。说明  $\text{H}_2\text{S}$  对于氢渗透电流的作用有个极值。这种  $\text{H}_2\text{S}$  极值现象



**Fig.3** SEM fractographs of specimen in air and specimen wetted with different volume fraction of H<sub>2</sub>S  
(a) in air, (b)  $1 \times 10^{-4}$ , (c)  $1 \times 10^{-3}$



**Fig.4** Hydrogen permeation current under different volume fraction of H<sub>2</sub>S in wet-dry cyclic atmospheric environment  
(a)  $1 \times 10^{-5}$ , (b)  $1 \times 10^{-4}$ , (c)  $1 \times 10^{-3}$



**Fig.5** The effect of corrosion production film to hydrogen permeation current density.1-seawater was used in first wet-dry cycle;2-distilled water was used in first wet-dry cycle

在其对全浸状态下金属的腐蚀中也存在。钢材在 H<sub>2</sub>S 薄层液膜下的腐蚀过程中, H<sub>2</sub>S 参与了钢材的阴极过程, 阳极是个快速反应, 整个反应受阴极过程控制。随着 H<sub>2</sub>S 体积分数的增大, H<sub>2</sub>S 对阳极过程不再有促进作用, 且对阴极过程开始表现出阻滞作用<sup>[9]</sup>。一种理论认为, 金属表面较厚的产物膜抑制了阴极过程的进行<sup>[10]</sup>; 另一种理论认为, H<sub>2</sub>S 首先是通过在电极表面的吸附形成单分子吸附层再参加电极反应,

**Table 1** Corrosion weight loss and surface coverage ratio ( $\theta$ ) of X56 steel in seawater with different volume fraction of H<sub>2</sub>S

parameter	without H <sub>2</sub> S	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$
weight loss / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	4.92	3.86	7.93	9.41
$\theta$	-	0.22	-0.61	-0.91

当 H<sub>2</sub>S 体积分数不够大时, 即吸附在电极表面的 H<sub>2</sub>S 覆盖度  $\theta$  较小时, 自腐蚀电流随 H<sub>2</sub>S 体积分数的增大而缓慢增加, 当 H<sub>2</sub>S 体积分数足够大, 即吸附在电极表面的 H<sub>2</sub>S 表面覆盖度  $\theta$  较大时, 自腐蚀电流到达最大值, 反应速度与 H<sub>2</sub>S 体积分数的增加不再有关联<sup>[11]</sup>。本实验为模拟薄层液膜中的大气腐蚀, 当 H<sub>2</sub>S 体积分数不够高时, 表面覆盖度  $\theta$  随 H<sub>2</sub>S 体积分数的增大递增, 氢渗透电流也缓慢增加; 当 H<sub>2</sub>S 体积分数足够大, H<sub>2</sub>S 在电极表面覆盖度  $\theta$  达到一个定值后, 参与阴极析氢反应的 H<sub>2</sub>S 达到一定值, 氢渗透电流不再随 H<sub>2</sub>S 体积分数的增加递增。

在缓蚀剂中,  $\theta$  的值越大, 缓蚀效率越高。在本文中,  $\theta$  的值越负说明 H<sub>2</sub>S 促进金属腐蚀的作用越大。 $\theta$  的值可根据缓蚀效率来计算

$$\theta = \eta = \frac{W - W_0}{W} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $\eta$  为缓蚀效率,  $W_0$  和  $W$  分别为有、无 H<sub>2</sub>S 存在时的试样腐蚀失重。

表 1 所示为 X56 钢在含有不同体积分数 (0%、 $1 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-3}$ ) H<sub>2</sub>S 的海水溶液中的腐蚀失重以及表面覆盖度  $\theta$ 。相对于在不含 H<sub>2</sub>S 的海水中的腐蚀失重, H<sub>2</sub>S 体积分数较小时, 试样腐蚀失重减小, 表明 H<sub>2</sub>S 对金属腐蚀起到缓蚀剂的效果, 但随着 H<sub>2</sub>S 体积分数的增加, 这种缓蚀作用消失, 对 X56 的腐蚀有加速效果, 这与腐蚀产物膜的生成及状态转化有关<sup>[12]</sup>。腐蚀产物膜 FeS<sub>(1-x)</sub> 在不同 H<sub>2</sub>S 含量

时的晶体形态不同,当  $H_2S$  体积分数较小时,晶体形态会由一种亚稳态的四方硫铁矿形态向更为致密更为稳定的硫铁矿和黄铁矿形态转变。但当  $H_2S$  体积分数较大时,这种转变则会由于亚稳态的四方硫铁矿的不断生成而减少<sup>[12]</sup>。所以,腐蚀产物膜的生成使不同体积分数的  $H_2S$  对腐蚀失重的影响不同。

但是对 H 的渗透来说,疏松的腐蚀产物膜会对 H 渗透到金属表面起到更大的阻碍作用。这可能是由于疏松的腐蚀产物膜厚度更大,并且实验溶液滴加的量又很少,溶液在末到达金属表面时,已经被蒸发。这一点可由图 5 证实,图 5 是第一个循环分别用蒸馏水和海水润湿,使试样表面生成不同状态的腐蚀产物,由于海水中盐粒子的作用,用海水润湿试样表面形成的腐蚀产物更为致密;待腐蚀产物生成后,第二个循环分别用 0.5 mL 的海水(曲线 2)和蒸馏水(曲线 1)分别润湿测到的氢渗透电流。可见,先用蒸馏水润湿的试样的氢渗透电流明显比后用蒸馏水润湿的小。这说明疏松的腐蚀产物膜更好的阻碍了 H 到达金属表面,从而减小了氢渗透电流。经过多个循环后(图 4),氢渗透电流没有减小的趋势,实验时间越长,H 渗透进钢材的越多。这可能是由  $H_2S$  在材料表面的表面覆盖度和腐蚀产物膜共同作用的结果。这与图 1 中不同应变速率对钢材的应力应变曲线的影响一致。

#### 4 结论

(1) 相同腐蚀环境中,应变速率越小,氢渗透进入钢材的数量越多,钢材的脆化越为显著。

(2) 应变速率一定时,  $H_2S$  气体的存在可使钢材的断裂延伸率减小,脆性增大。 $H_2S$  的含量较少时可使钢材的断裂延伸率大幅度减小,SCC 敏感性增大,其断裂由塑性断裂向脆性断裂转变。

(3) 在大气腐蚀中,  $H_2S$  对氢渗透电流的影响主要与  $H_2S$  在钢材表面的覆盖度和腐蚀产物膜有关。

#### 参考文献

- [1] Van Gelder K, Erlings J G, Damen J W M, et al. The stress corrosion cracking of duplex stainless steel in  $H_2S/CO_2/Cl^-$  environments [J]. Corros. Sci., 1987, 27(10-11): 1271-1279
- [2] Barteri M, Mancia F, Tamba A, et al. Engineering diagrams and sulphide stress corrosion cracking of duplex stainless steels in deep sour well environment [J]. Corros. Sci., 1987, 27(10-11): 1239-1250
- [3] Huang Y L, Zhu Y Y. Hydrogen ion reduction in the process of iron rusting [J]. Corros. Sci., 2005, 47(6): 1545-1554
- [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): 886-894
- [5] GB17378. 4-1998, Seawater analysis-Part 4 of criterion of marine monitoring[S]. (GB17378. 4-1998, 海洋监测规范第 4 部分 海水分析 [S].)
- [6] Masato Kobayashi, Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru. Hydrogen embrittlement of reinforced steels in high alkaline chloride environments[A]. 45th Forum on Engineering Science and Technology, Chinese Academy of Engineering & 3rd international symposium on marine corrosion and control[C]. Qingdao, 2006, 93-97
- [7] Tsai S Y, Shih H C. A statistical failure distribution and lifetime assessment of the HSLA steel plates in  $H_2S$  containing environments[J]. Corros. Sci., 1996, 38(5): 705-719
- [8] Qiao L J, Wang Y B, Chu W Y. Mechanism of Stress Corrosion[M]. Beijing: Science Press, 1993: 83 (乔利杰, 王燕斌, 褚武扬. 应力腐蚀机理 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 83)
- [9] Li M Q, Cai Z C, He X Y. Electrochemical study of 16Mn steel under  $H_2S$  thin electrolyte film[J]. Mater. Prot., 2006, 39(1): 1-5 (李明齐, 蔡铎昌, 何晓英.  $H_2S$  薄层液膜下 16Mn 钢腐蚀的电化学研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(1): 1-5)
- [10] Cao C N. Corrosion Electrochemistry[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1995, 14 (曹楚南. 腐蚀电化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995, 14)
- [11] Li G M, Liu L W, Zheng J T. Corrosion behavior of carbon steel in high pressure dioxide saturated NaCl solutions containing hydrogen sulfide[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2000, 20(4): 204-209 (李国敏, 刘烈伟, 郑家棠. 碳钢在硫化氢及高压二氧化碳饱和的 NaCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(4): 204-209)
- [12] Ma H Y, Cheng X L, Li G Q, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions[J]. Corros. Sci., 2000, 42(10): 1669-1683

# STRESS CORROSION CRACKING OF X56 GRADE PIPELINE STEEL IN ATMOSPHERIC ENVIRONMENT CONTAINING H<sub>2</sub>S

ZHENG Chuanbo<sup>1,2</sup>, HUANG Yanliang<sup>1</sup>, HUO Chunyong<sup>3</sup>, YU Qing<sup>1,2</sup>, ZHU Yongyan<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039;

3. Tubular Goods Research Center of China National Petroleum Corporation, Xi'an 710065 )

**Abstract:** Susceptibility to SCC of X56 grade pipeline steel was investigated by slow strain rate test (SSRT) and Devnathan-Stachurski double electrolytic cell in atmospheric environment containing H<sub>2</sub>S. The results showed that the fracture strain decreased while the strain rate decreased in the same H<sub>2</sub>S concentration environment. And the fracture strain decreased with increasing the concentration of H<sub>2</sub>S at the same strain rate  $6.67 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . The SEM fractographs of the specimens also showed that the susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) increased. The hydrogen permeation test showed that hydrogen permeation current did not increase with increasing the concentration of H<sub>2</sub>S in the first wet-dry cycle because of the formation of product film. The longer the experiment time, the more the hydrogen atom permeated through the specimen. This trend partially attribute to the surface coverage ratio ( $\theta$ ) of H<sub>2</sub>S and the corrosion product film.

**Key words:** hydrogen sulfide, stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement, atmospheric environment

---

(上接第 18 页)

# EFFECT OF THE SAMPLE STATE ON DECHROMIZATION OF Cu–Cr ALLOY

FAN Liru<sup>1</sup>, LIU Yuwen<sup>2</sup>, WANG Kuan<sup>3</sup>, LI Yuan<sup>2</sup>, SUN Qina<sup>4</sup>

(1. College of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004;

2. Department of Environmental & Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004;

3. Hebei Normal University of Science & Technology, Qinhuangdao 066004;

4. Department of Environmental Engineering, Environmental Management College of China, Qinhuangdao 066004)

**Abstract:** In order to realize the dechromization of copper alloy in HCl solution, the effect of the sample state on dechromization of Cu–Cr alloy was studied by means of metallographic observation, X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM/EDX), and X-ray fluorescence spectrometer, and the mechanism was also analyzed. The results showed that the bigger the sample deformation and surface roughness, the shorter the incubation time of dechromization, and the lower the concentration and temperature of solution for the dechromization, and it is conducive to dechromization of Cu–Cr alloy. As a result, the deformation can increase the dechromization rate, and decrease the compactibility of the microstructure of the dechromization layer, but the surface roughness does not obviously affect the dechromization rate.

**Key words:** Cu–Cr alloy, dechromization corrosion, surface roughness, deformation