

电化学方法研究 X120 管线钢氢致裂纹行为

袁 玮 黄 峰* 刘 静 董洋洋

(武汉科技大学材料与冶金学院 武汉 430081)

摘 要 采用 Davanathan-Stachursky 双电池渗氢装置研究了 X120 试验管线钢中电化学氢渗透动力学行为,运用电化学充氢方法对 X120 管线钢进行预制微裂纹,采用 SEM 观察钢中夹杂物及其与氢致裂纹(HIC)形成的关系。实验结果表明,随着充氢电流密度的增大,饱和阳极电流 I_{∞} 、氢扩散通量 J_{∞} 、氢有效扩散系数 D_{eff} 均逐渐增大;HIC 萌生与钢中夹杂物化学成分有关,X120 管线钢中主要含有 Al、Mn 的硫化物、氧化物夹杂,氮化钛、铌的复合夹杂以及 Ca-Al-O-S 的混合物夹杂,HIC 更易于在含 Al、Mn 的夹杂物处萌生及形成,且裂纹形核后一般沿轧制方向生长。

关键词 X120 管线钢,氢渗透动力学,氢致裂纹,夹杂物

中图分类号:O646; TM207

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)09-1065-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00465

氢致裂纹(HIC)是管线钢在酸性环境下腐蚀的主要方式之一^[1],随着管线钢级别的增大,其成本越低,但抗 HIC 性能越差^[2]。周琦等^[3]在对管线钢硫化氢环境台阶状氢致开裂分析中指出,钢中 Mn、P、S 的含量及其偏析程度,与钢的氢致开裂密切相关。Domizzi 等^[4]在 S 含量及其夹杂物分布对 HIC 影响的研究中指出,HIC 敏感性与微观组织有关,裂纹更易在塑性较差的组织处形核与扩展。一般认为,氢致裂纹容易在钢中的氢陷阱如夹杂物、位错、空隙及晶界等处萌生。在排除试样本身因素影响外,从氢渗透实验获得的氢渗透动力学数据可以直观分析和对比环境因素的差异。本课题组前期曾对饱和 H_2S 环境中 X80、X120 管线试验钢夹杂物、微观组织对其 HIC 行为影响进行研究^[5-6]。考虑到 H_2S 有毒,对环境污染严重,而电化学充氢方法具有无毒、无害和实验周期短等优点,可以获得微裂纹,有利于分析微裂纹的产生与起源。因此,研究者常采用电化学充氢方法预制微裂纹,如张颖瑞等^[7]对 X70 钢进行电化学充氢研究氢致裂纹以及 Dong 等^[8]对 X100 管线钢电化学充氢研究 HIC 敏感性时均发现,内部的氢含量随充氢电流密度以及充氢时间的增大而增大,裂纹一般都是从夹杂物等缺陷处萌生。但很少看到有关 X120 管线钢这方面的研究。因此,本文采用电化学方法渗氢和充氢,进而研究氢在 X120 管线钢中的渗透动力学行为以及 HIC 裂纹萌生的原因,为高钢级管线钢研发和实际应用提供理论依据和数据支持。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

IT6123 型稳压电源(台湾 ITECH 公司);CHI600A 型电化学工作站(上海辰华仪器公司);Nano SEM 400 型扫描电子显微镜(捷克 Delmi 公司)。

渗氢和充氢所用溶液均为 0.5 mol/L H_2SO_4 + 1.26 mmol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 混合溶液,其中 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 起到毒化剂的作用,即阻止活性氢原子在试样表面形成氢气而溢出,促进活性氢进入试样内部;氢氧化侧所用溶液为 0.1 mol/L NaOH;配制溶液所用试剂均为分析纯。

2011-10-21 收稿,2012-01-09 修回

国家自然科学基金面上项目资助(50871077);湖北省教育厅中青年人才项目(Q20121101)

通讯联系人:黄峰,教授;Tel:027-68862632;Fax:027-68862529;E-mail:huangfeng@wust.edu.cn;研究方向:材料电化学及金属腐蚀与防护

渗氢实验 X120 钢试样尺寸:20 mm×20 mm×1 mm;充氢实验 X120 钢试样尺寸:20 mm×10 mm×2 mm,试样用 SiC 砂纸从 240#逐级打磨到 1500#,并进行机械抛光。

1.2 电化学氢渗透实验

采用 Davanathan-Stachursky 双电池渗氢装置(图 1)进行电流密度分别为 50×10^{-3} 、 100×10^{-3} 和 150×10^{-3} A/cm² 充氢环境下的渗氢动力学行为研究。实验时,将试样固定于两电解池容器之间,试样暴露在两容器之间的面积约为 1 cm²,阳极侧溶液为除氧的 0.1 mol/L NaOH;控制阳极电位为 250 mV_{SCE},当背底电流稳定后,向阴极侧加入 0.5 mol/L H₂SO₄ + 1.26 mmol/L Na₄P₂O₇ 溶液;用电化学工作站记录阳极侧氢的氧化电流,获得渗氢曲线,并通过式(1)~(3)计算氢渗透动力学参数^[9]。

$$J_{\infty} = \frac{I_{\infty}}{FA} \quad (1)$$

$$D_{\text{eff}} = \frac{d^2}{6t_L} \quad (2)$$

$$c_0 = \frac{J_{\infty} \times d}{D_{\text{eff}}} \quad (3)$$

式中, A 为试样面积, F 为法拉第常数, d 为试样厚度, I 为阳极电流, I_{∞} 为饱和阳极电流, t_L 为滞后时间(即 $I/I_{\infty} = 0.63$ 所对应的时间), J_{∞} 为氢扩散通量, D_{eff} 为氢的有效扩散系数, c_0 为阴极侧的氢浓度。

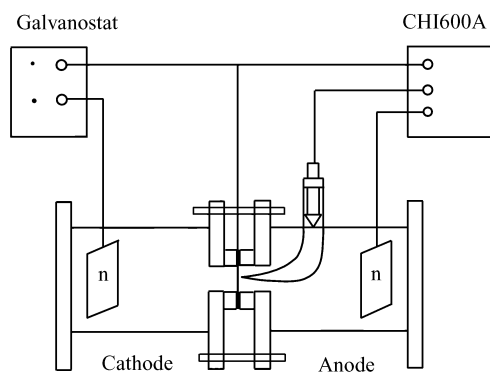


图 1 电化学渗氢实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of the device for the electrochemical permeation test

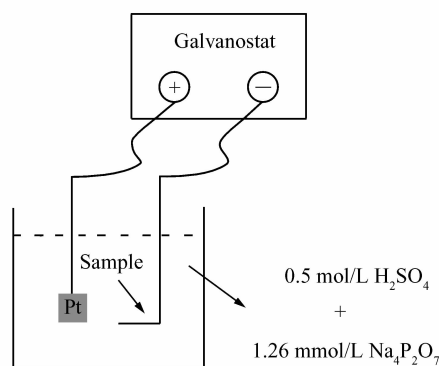


图 2 电化学充氢实验装置示意图

Fig. 2 Diagram of the device for the electrochemical hydrogen charging test

1.3 电化学充氢

电化学充氢实验采用图 2 所示的装置。电源负极接试样,正极接铂片,充氢电流密度分别为 50×10^{-3} 、 80×10^{-3} 、 100×10^{-3} 、 120×10^{-3} 和 150×10^{-3} A/cm²,电解质溶液为 0.5 mol/L H₂SO₄ + 1.26 mmol/L Na₄P₂O₇ (毒化剂),充氢时间为 48 h,通过阴极充氢获得预制裂纹。

1.4 裂纹断面形貌观察

电化学充氢后的试样断面经打磨抛光后,用场发射扫描电子显微镜观察裂纹形貌。

2 结果与讨论

2.1 X120 管线钢氢渗透动力学行为

图 3 和表 1 分别给出了 3 种不同电流密度下,充氢的 X120 钢氢渗透曲线与相应的氢渗透动力学数据。从图 3 和表 1 可以看出,随充氢电流密度的增大,饱和阳极电流 I_{∞} 、氢扩散通量 J_{∞} 和氢有效扩散系数 D_{eff} 均逐渐增大。裂纹的产生与氢在钢中的扩散和捕获有很大关系。氢在钢中的扩散主要受其在试样表面的聚集程度和钢中氢陷阱的影响。氢陷阱包括钢中的夹杂物、析出物、位错、溶质原子以及空洞等缺陷^[8]。一般而言,钢中的夹杂物和位错均是可逆的氢陷阱,这些缺陷吸附大量的氢原子,这些氢原

表1 X120 3种不同充氢电流密度样品的氢渗透数据

Table 1 Hydrogen permeation data of X120 samples charged under different hydrogen charging current densities

Samples	$10^5 I_{\infty} / \text{A}$	$10^{10} J_{\infty} / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	$10^7 D_{\text{eff}} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$10^5 c_0 / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$
$50 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$	1.21	1.25	5.40	2.42
$100 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$	1.95	2.02	8.62	2.48
$150 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$	2.37	2.46	10.3	2.47

子结合形成氢分子沉淀出来,变成孔洞核心,随着氢量的增加,形成较大的应力,位错中心和夹杂物处的氢压的升高,当显微缺陷处的氢压超过材料的断裂强度,即使不存在残余应力也可形成氢致裂纹^[10]。随着充氢电流密度的增大,阴极侧产生的氢原子越多,也就越容易在钢中的夹杂物和缺陷处聚集,从而使发生氢致裂纹的可能性增大,这一结果为通过电化学充氢方法来预制裂纹提供了有力的实验基础。

2.2 HIC 裂纹断面观察

图4给出了不同电流密度充氢条件下,试样断面的SEM照片。从图4可以看出,当充氢电流密度为 $50 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 时,X120 钢中未产生氢致裂纹,大于 $80 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 时均产生氢致裂纹,且裂纹一般呈阶梯型扩展。进一步观察发现,充氢电流密度越大,形成的裂纹长度和宽度越大。

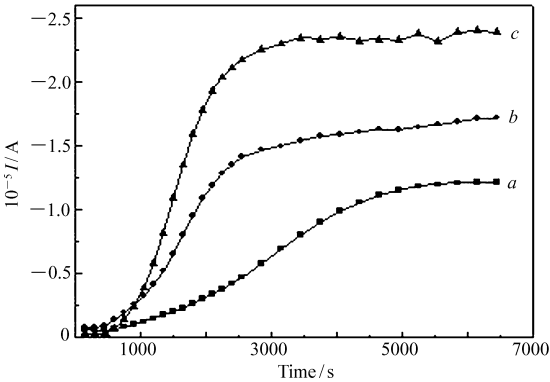


图3 X120 管线钢在不同电流密度下的氢渗透曲线
Fig. 3 Hydrogen permeation curves of X120 under different current densities

$10^3 \text{ Current density} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$; a. 50; b. 100; c. 150

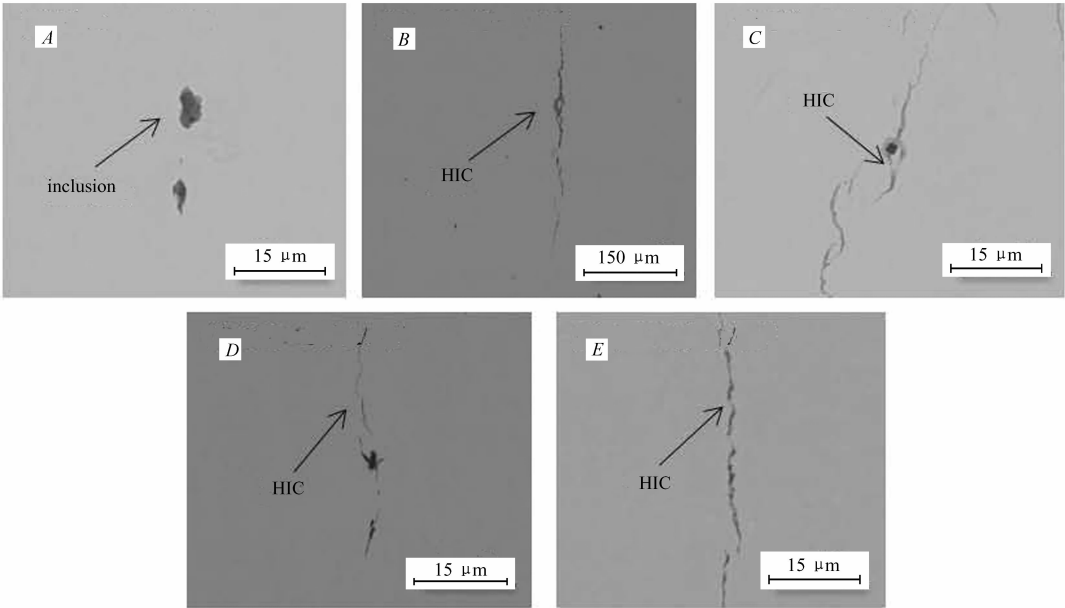


图4 X120 不同充氢电流密度充氢下的氢致裂纹 SEM 图
Fig. 4 SEM images of hydrogen induced cracks in X120 under different hydrogen charging current densities
 $10^3 \text{ Current density} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$: A. 50; B. 80; C. 100; D. 120; E. 150

Huang 等^[5]的研究表明,HIC 裂纹的萌生与钢中夹杂物的化学成分和尺寸大小有关。图5给出了 $100 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 电流密度下,电化学充氢后试样的断面微观形貌及裂纹中夹杂物的能谱分析。观察结果表明,X120 管线钢中主要含有 Al、Mn 的硫化物、氧化物夹杂,氮化钛、铌的复合夹杂以及 Ca-Al-O-S 的混合物夹杂,HIC 更易于在含 Al、Mn 的夹杂物处萌生及形成,且裂纹形核后一般沿轧制方向生长,而

在含 Ti、Nb 的夹杂处没有观察到裂纹。在冶金工业中,钢中加入的微量合金元素 Ti、Nb 可以细化晶粒同时改善加工性能;Mn 在钢铁生产上被作为脱硫剂和脱氧剂。由于含 Mn 夹杂热胀系数大于基体金属,当材料冷却后就会在含 Mn 夹杂周围造成空隙,正好为氢的聚集提供了场所,从而更易成为 HIC 起裂源。

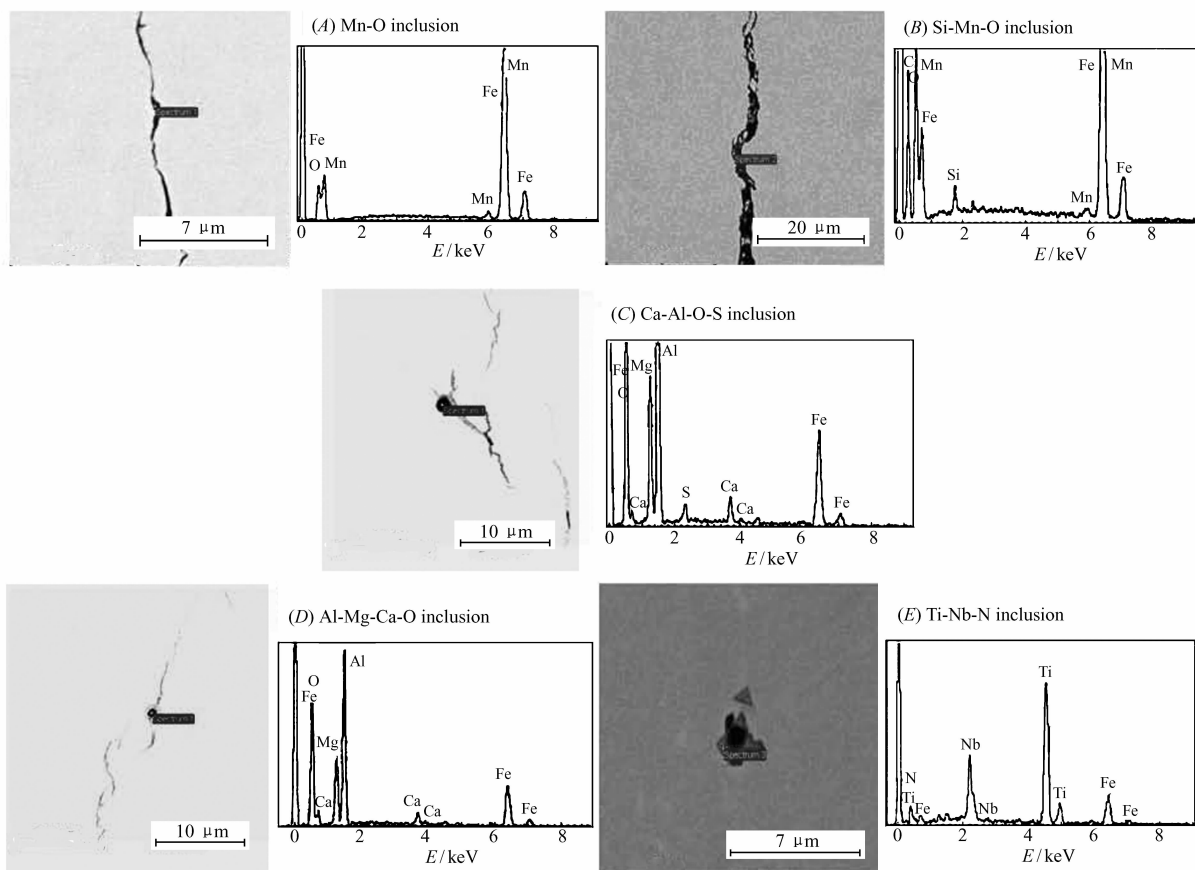


图 5 X120 管线钢中 HIC 的 SEM 照片与夹杂物能谱分析

Fig. 5 SEM images of hydrogen induced cracks and energy spectral analysis of the inclusions in X120 pipeline steel

3 结 论

随着充氢电流密度的增大,饱和阳极电流 I_{∞} 、氢扩散通量 J_{∞} 和氢有效扩散系数 D_{eff} 均逐渐增大;充氢电流密度越大,氢致裂纹萌生越容易;X120 管线钢中主要含有 Al、Mn 的硫化物、氧化物夹杂,氮化钛、铌的复合夹杂以及 Ca-Al-O-S 的混合物夹杂,HIC 更易于在含 Al、Mn 的夹杂物处萌生及形成,且裂纹形核后一般沿轧制方向生长。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Yan, CAI Qingwu, XIE Guangyu. Influence of Microstructure on HIC-Resistance in H_2S Containing Solutions of High Strength Pipeline Steel X65 ~ X70[J]. *Corros Sci Prot Technol*, 2007, **19**(6): 406-409 (in Chinese).
张雁, 蔡庆伍, 谢广宇. 显微组织对 X65 ~ X70 管线钢抗性能的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2007, **19**(6): 406-409.
- [2] Cabrini M, Pastore T. Effect of Microstructure on Hydrogen Diffusion in High Strength Low Alloyed Steel[C]. 16th International Corrosion Congress, 2005: 76.
- [3] ZHOU Qi. Analysis on Stepwise HIC of Pipeline Steel in Aqueous H_2S Solutions[J]. *Heat Treat Met*, 2004, **29**(3): 52-57 (in Chinese).
周琦. 管线钢在硫化氢水溶液中的台阶状氢致开裂分析[J]. *金属热处理*, 2004, **29**(3): 52-57.
- [4] Domizzi G, Anteri G, Ovejero-Garcia J. Influence of Sulphur Content and Inclusion Distribution on the Hydrogen Induced

- Blister Cracking in Pressure Vessel and Pipeline Steels[J]. *Corros Sci*,2001,(43):325-339.
- [5] Huang F,Liu J,Deng Z J,*et al.* Effect of Microstructure and Inclusions on Hydrogen Induced Cracking Susceptibility and Hydrogen Trapping Efficiency of X120 Pipeline Steel[J]. *Mater Sci Eng A*,2010,**52**(26):6997-7001.
- [6] Huang F,Li X G,Liu J,*et al.* Hydrogen Induced Cracking Susceptibility and Hydrogen Trapping Efficiency of Different Microstructure X80 Pipeline Steel[J]. *J Mater Sci*,2011,**46**(3):715-722.
- [7] ZHANG Yingrui,DONG Chaofang,LI Xiaogang,*et al.* Hydrogen Induced Cracking Behaviors of X70 Pipeline Steel and Its Welds under Electrochemical Charging[J]. *Acta Metall Sin*,2000,**42**(5):521-527(in Chinese).
张颖瑞,董超芳,李晓刚,等. 电化学充氢条件下 X70 管线钢及其焊缝的氢致开裂行为[J]. 金属学报,2000,**42**(5):521-527.
- [8] Dong C F,Liu Z Y,Li X G,*et al.* Effects of Hydrogen-charging on the Susceptibility of X100 Pipeline Steel to Hydrogen-induced Cracking[J]. *Int J Hydrogen Energy*,2009,**34**:9879-9884.
- [9] CHU Wuyang. Hydrogen Injury and Delayed Fracture[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,1988:190-285(in Chinese).
褚武扬. 氢损伤和滞后断裂[M]. 第1版. 北京:冶金工业出版社,1988:190-285.
- [10] Wan K K,Seong U K,Boo Y Y. Effect of Environmental and Metallurgical Factors on Hydrogeninduced Cracking of HSLA Steels[J]. *Corros Sci*,2008,**50**:3336.

Study on Hydrogen Induced Cracking of X120 Pipeline Steel by Electrochemical Methods

YUAN Wei, HUANG Feng*, LIU Jing, DONG Yangyang

(School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract The electrochemical hydrogen permeation dynamic behavior of X120 pipeline steel was investigated by Davanathan-Stachursky dual cell system. Electrochemical hydrogen charging method was used for prefabricating micro-cracks, and scanning electron microscope (SEM) was employed to observe inclusions and hydrogen induced cracking in X120 pipeline steel. The results demonstrate that the saturated anode current I_{∞} , hydrogen flux J_{∞} and hydrogen effective diffusion coefficient D_{eff} increase with the increase of charging current density. The effect of inclusions in the steel on the crack initiation depends on their chemical compositions. There are three kinds of inclusions, such as Al/Mn contained sulfide/oxide, Ti/Nb contained nitride complex and Ca-Al-O-S mixed inclusions in the experimental X120 pipeline steel. Hydrogen induced cracking is initiated easily at the sites of Al/Mn contained inclusions, the cracks nucleate and then grow along with the rolling direction.

Keywords X120 pipeline steel, hydrogen permeation dynamics, hydrogen induced cracking, inclusions