

抗 H₂S 腐蚀钢板的失效机理研究

吴小林 张明 孙宪进 刘振伟

(江阴兴澄特种钢铁有限公司特钢研究院, 江阴 214429)

摘要 针对抗 H₂S 腐蚀钢板(质量分数/% :0.16C,0.32Si,1.25Mn,0.018Al,0.0007S,0.007P)在失效过程的关键影响因素进行分析,通过对比夹杂物和带状组织对 H₂S 腐蚀(HIC)性能的影响,阐明了 H₂S 腐蚀失效机理以及改善抗 H₂S 腐蚀性能的方法。结果表明,MnS 夹杂物和连续的带状组织是导致 H₂S 腐蚀裂纹的关键因素,通过两次 880 °C 保温 60 min 正火处理,可使带状组织由连续变为断续,抗 HIC 性能会明显改善,长度裂纹敏感率为 0。

关键词 H₂S MnS 夹杂 带状组织 正火处理

Study on Failure Mechanism of H₂S Corrosion Resistant Steel Plate

Wu Xiaolin, Zhang Ming, Sun Xianjin and Liu Zhenwei

(Institute of Research of Special Steel, Jiangyin Xingcheng Special Steel Co Ltd, Jiangyin 214429)

Abstract Based on the analysis of the key influencing factors of H₂S corrosion resistant steel plate (mass fraction/% :0.16C,0.32Si,1.25Mn,0.018Al,0.0007S,0.007P) in failure process, the mechanism of H₂S corrosion failure and the method of improving the corrosion resistance of H₂S are illustrated by comparing the influence of inclusion and banded structure on H₂S corrosion performance. The results show that MnS inclusion and continuous banded structure are the key factors that lead to the corrosion cracking of H₂S, and the HIC corrosion performance can be obviously improved as the banded structure is changed by continuous-intermittent twice 880 °C as 60 min normalized treatment and the Length crack sensitivity is 0.

Material Index H₂S, MnS Inclusion, Banded Structure, Normalized Treatment

目前全球油气资源中,有四分之一以上气田含有 H₂S 腐蚀介质,在其运输或储存过程中,会对材料产生腐蚀从而有可能导致材料失效,严重影响到油气管线的使用寿命和工程安全。在众多失效事例中,氢致开裂(Hydrogen Induced Cracking)是硫化氢酸性腐蚀的主要形式^[1-2],容易导致输油输气管道破裂,甚至产生重大安全问题。钢板在含有湿 H₂S 环境中,会发生阴极反应,产生 H_{abs},H_{abs}进一步聚集形成 H₂,并随着 H₂ 的增多,氢压增大,当超过某一临界值时,形成裂纹源,裂纹源进一步沿着薄弱部位扩展,从而形成裂纹。由此可见,为获得高抗 HIC 性能稳定性,有两个途径,一是减少裂纹源,二是控制裂纹扩展途径^[3]。

通过针对抗 HIC 钢板在实际工业化生产过程中的失效形式和机理展开研究,采用光学显微镜、扫描电镜等手段分析了钢板在腐蚀过程中的关键影响因素,并探讨了改善钢板抗 HIC 腐蚀性能的方法。

1 试验方法

工业实验用抗 HIC 钢板,化学成分(质量分数/%):0.16C,0.32Si,1.25Mn,0.018Al,0.0007S,

0.007P,Fe 余量。采用 150 t 转炉、LF 精炼、RH 真空脱气工艺进行冶炼,4300 双机架宽厚板轧机轧制。钢板规格为 15.8 mm(厚度)×3 100 mm(宽度)×12 000 mm(长度),试验钢的力学性能如表 1 所示。将钢板通过不同热处理工艺进行处理,具体工艺如表 2 所示。

抗 HIC 试验采取 NACE TM 0284-2016 的标准,试样尺寸为 100 mm×20 mm×15.8 mm,试样方向沿轧制方向,实验溶液由 5% NaCl、0.5% CH₃COOH

表 1 15.8 mm 试验钢板力学性能

Table 1 Mechanical properties of 15.8 mm test steel plate

屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	伸长率/%	冲击温 度/°C	全尺寸冲 击功/J
358	510	26	-40	238,198,246

表 2 试验钢板热处理工艺参数

Table 2 Heat treatment process of test steel plate

序号	一次正火		二次正火	
	温度/°C	时间/min	温度/°C	时间/min
1	880	60	-	-
2	880	120	-	-
3	880	60	880	60

表3 试验钢抗 H₂S 腐蚀结果
Table 3 The test steel result of H₂S resistance

编号	裂纹长度率(CLR)/%			裂纹厚度率(CTR)/%			裂纹敏感率(CSR)/%		
	单面最大值	三面均值	三个试样均值	单面最大值	三面均值	三个试样均值	单面最大值	三面均值	三个试样均值
1(一次正火)	49.55	20.4	10.73	2.77	0.98	0.59	0.89	0.4	0.17
2(一次正火)	6.62	4	1.33	0.62	0.28	0.09	0.04	0.016	0.005
3(两次正火)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
标准要求		≤15			≤5			≤2	

和蒸馏水配制而成,试验温度(25 ± 3) °C,保持96 h,试验结束后使用光学显微镜和扫描电镜等进行观察。

2 试验结果与讨论

2.1 HIC 试验结果

表3是3组不同工艺下试样的HIC试验结果,按照NACE TM 0284-2016的标准评定了钢板的裂纹敏感率(CSR)、裂纹长度率(CLR)、裂纹厚度率(CTR)。

由结果可见,三个测量值中,裂纹长度率(CLR)的要求最高,最容易出现不合格的值,其余为裂纹厚度率和裂纹敏感率,因此,后续重点分析裂纹长度率指标。关于裂纹长度率指标,通常技术要求为三个试样(一组)的平均值,再严格一点的,就是要求一个试样中三个切面(一个试样切割为三个小样)的平均值,最严格的要求就是单个切面的要求;通常设定的值一般为CLR ≤ 15%。工艺1条件下的抗HIC性能最差,单个切面最大裂纹率达到49.55%,裂纹长度达到10 mm,已经形成贯穿性的裂纹,危害很大;同时,只有三个试样的均值满足 ≤ 15%的要求,其余三面平均值和单面最大值均不满足要求,属于典型的不合格试样。工艺2条件下,抗HIC性能明显改善,单个切面最大裂纹率为6.62%,约1.3 mm,但是三个切面的均值也为4%,说明试样中微裂纹较为普遍,虽然能够满足 ≤ 15%的要求,但是质量水平没有达到最高,仍有提升空间。工艺3条件下,抗HIC性能最好,试样无任何裂纹,所有裂纹率均为0,达到最高质量水平。

图1为抗HIC试样裂纹典型形貌特征,可见,裂纹主要集中在钢板的厚度中心位置,总体上呈连续性开裂,但在个别裂纹位置,会有断续开裂的情况。说明裂纹的起始点有多个,但是在扩展过程中再次相遇,形成贯穿裂纹。

2.2 氢致开裂原因分析

关于硫化氢腐蚀开裂的机理已有很多研究^[4-7],普遍认为腐蚀步骤如下,首先硫化氢溶于水溶液后

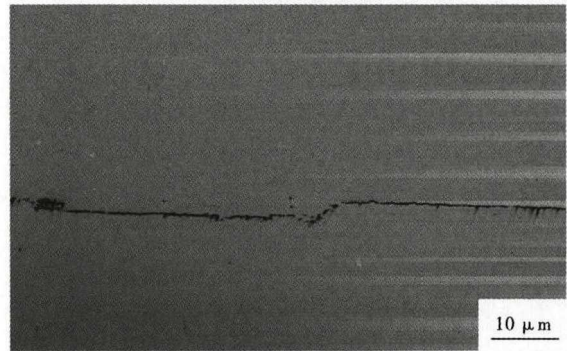


图1 试验钢板 HIC 试样裂纹形貌

Fig.1 Morphology of HIC sample crack of test steel plate

逐步电离成 HS⁻、S²⁻ 和 H⁺,氢原子会在钢板的缺陷位置发生聚集,生成氢分子,氢分子在形成的同时,会产生氢压并形成压力场,导致材料开裂,产生裂纹;然后裂纹在材料的薄弱部位进行扩展,从而产生贯穿性的裂纹。因此,从整个腐蚀过程上来讲,分为两个阶段,一是裂纹的形成阶段,电离成氢原子,然后在缺陷部位富集,生成氢分子导致裂纹形成;该阶段主要影响因素有夹杂物、两相组织界面等,是氢容易聚集的地方。二是裂纹的扩展阶段,由于裂纹的扩展主要集中在钢板中心位置,因此,主要与连铸坯偏析和带状组织有关。

本实验中,为确认裂纹产生源,沿试样厚度方向将工艺1的试样拉开,进行解剖分析,先将金相试样焊接在两根圆棒上,后采用弯曲试验机将试样弯曲180°,在弯曲30°时,试样已经沿着裂纹开裂;最终试样沿着裂纹面断开。解剖后,发现裂纹在整个厚度中心贯穿分布,同时在裂纹面上,发现多个长条状夹杂物,如图2所示。通过扫描成分可以确认,该夹杂物为MnS夹杂。由此,可以断定,HIC裂纹源为MnS夹杂。

综合以上分析,可见,在本实验中,氢原子率先在MnS夹杂和带状组织(两相界面)位置聚集,形成氢分子,当MnS夹杂分布在严重的带状组织上时,氢原子更易聚集,从而形成更多的氢分子,过多的氢分子会形成氢压,导致裂纹开裂。在裂纹扩展过程

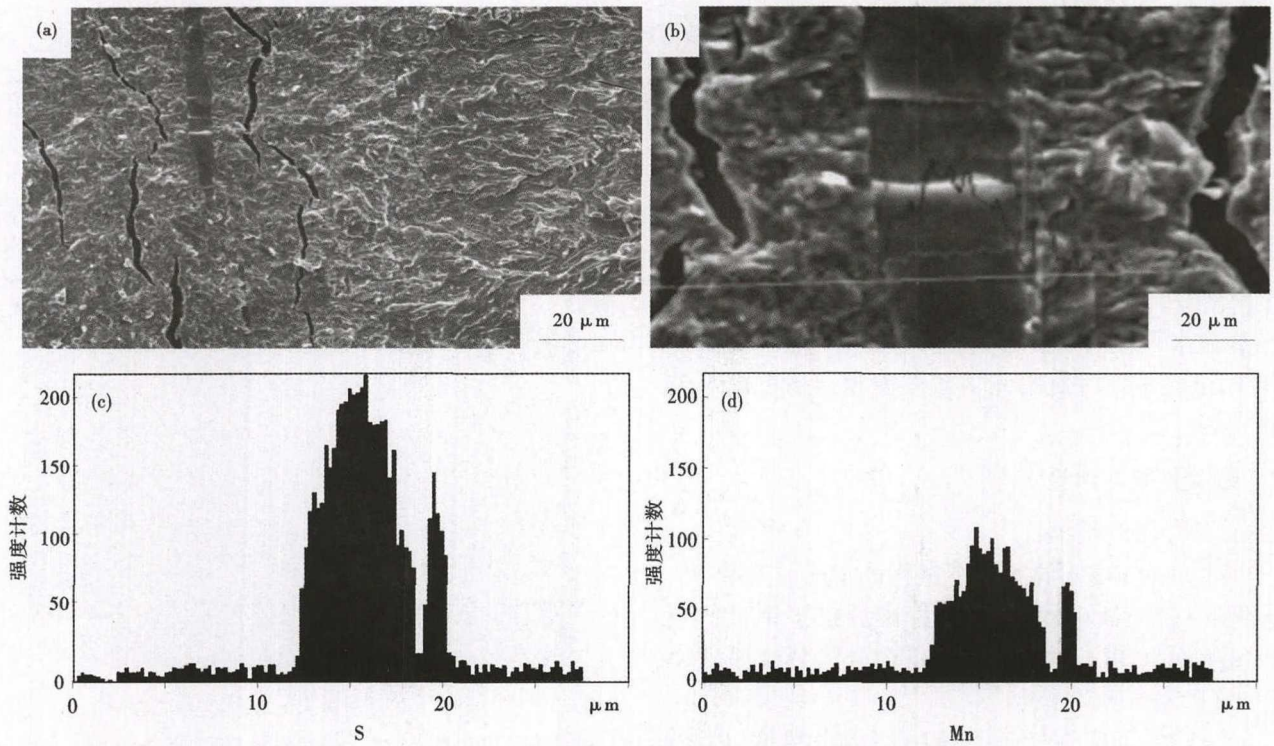


图 2 试验钢板裂纹面扫描组织形貌(a) (b)及成分(c) (d)
 Fig. 2 Structure morphology (a) (b) and composition of crack source scanning (c) (d) of test steel plate

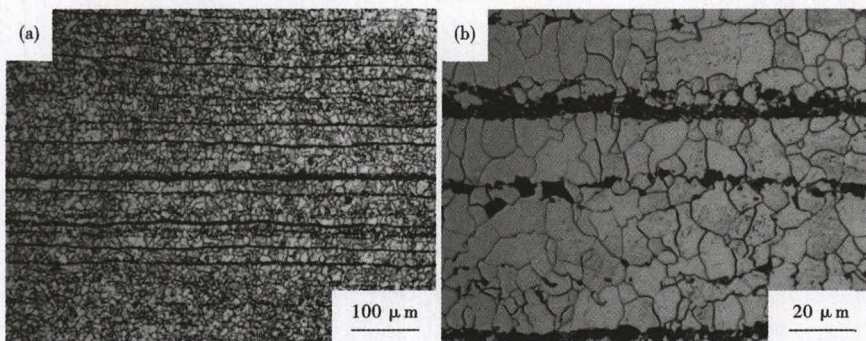


图 3 工艺 1(一次正火 880 °C 60 min)裂纹试样的显微组织(a) ×100;(b) ×500
 Fig. 3 Microstructure of cracked specimens by process 1 (once normalized treatment at 880 °C for 60 min), (a) ×100; (b) ×500

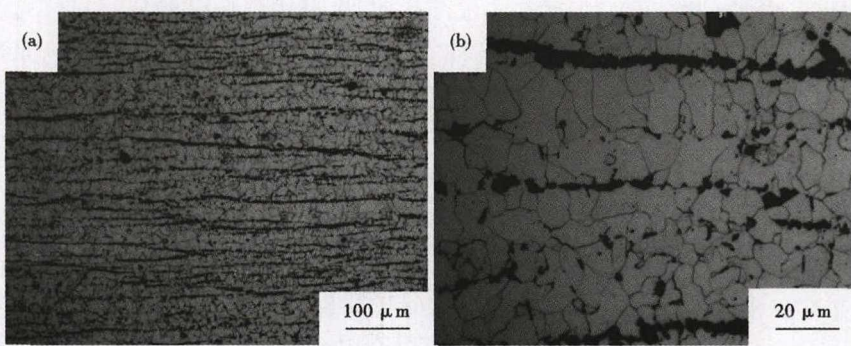


图 4 工艺 2(一次正火 880 °C 120 min)裂纹试样的显微组织(a) ×100;(b) ×500
 Fig. 4 Microstructure of cracked specimens by process 2 (once normalized treatment at 880 °C for 120 min), (a) ×100; (b) ×500

中,连续性的带状组织会使得裂纹更容易扩展,从而形成贯穿性裂纹。因此,要想提高钢板的抗 HIC 性能,应该从 Mn 偏析的控制和带状组织的改善的方面进行改善。

对于 MnS 夹杂物的控制,国内已经有成熟的理论和实践经验^[8-9],普遍采取的措施有两种,一是控制 S 含量及 Ca/S, S 含量一般控制在 10×10^{-6} 以内,同时,通过钙处理的方式对 MnS 夹杂进行球化处理, Ca/S 一般要求 ≥ 1.5 ;第二种措施是控制 Mn 的含量,一般控制在 $\leq 1.4\%$ 以内,通过减少 Mn 含量来减少中心偏析,从而减少 MnS 产生的数量。本次试验中,重点讨论热处理工艺对带状组织的影响,分析三种热处理工艺下裂纹的产生和扩展机理。

图 3 为工艺 1 条件下带有裂纹的金相组织,可见,钢板中心位置存在一条连续性的偏析

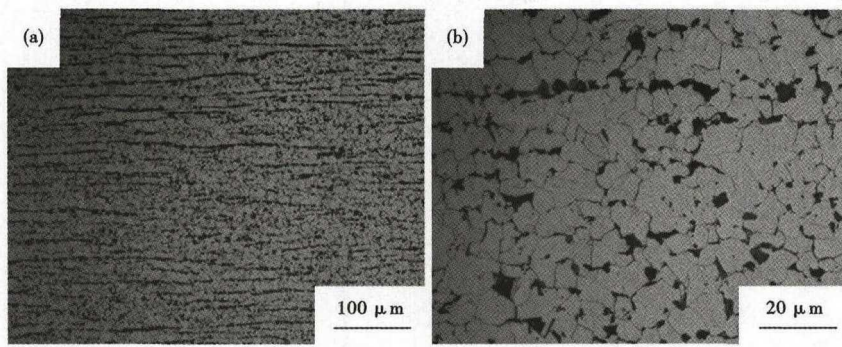


图5 工艺3(两次正火,880℃ 60 min+880℃ 60 min)裂纹试样的显微组织(a)×100;(b)×500

Fig. 5 Microstructure of cracked specimens by process 3 (twice normalized treatment at 880℃ for 60 min+880℃ 60 min), (a)×100;(b)×500

带,贯穿整个视场,放大倍数后,可以确认带状组织连续分布。这与 HIC 试样产生裂纹的位置有明显对应关系,说明 HIC 裂纹与严重的连续性带状组织有关。对比工艺来看,由于工艺 1 为一次正火处理,虽然经过一次奥氏体重新结晶均匀化的过程,但是仍无法有效消除中心位置的连续带状组织分布,从而导致 HIC 实验过程中产生贯穿性裂纹。图 4 为工艺 2 条件下 HIC 试样的金相组织,可见,带状组织由连续性贯穿的带状,变为断续带状,裂纹长度率也明显改善,最大长度率由工艺 1 的 49.55% 降低到 2.77%,大幅提高了材料的抗 HIC 腐蚀性能。结

参考文献

- [1] 张涛,姚远,褚武扬,等. 管线钢氢致附加应力与氢致门槛应力的相关性[J]. 金属学报,2002,38(8):844-848.
- [2] 周成双,郑树启,陈长风. 湿 H₂S 环境中 L360MCS 钢焊接热影响区的应力导向氢致开裂行为[J]. 金属学报,2010,46(5):547-553.
- [3] 赵小宇,黄峰,甘丽君,等. MS X70 酸性环境用管线钢焊接接头氢致开裂敏感性及其氢捕获效率研究[J]. 金属学报,2017,53(12):1579-1587.
- [4] 邓叙燕,王学敏,李玲霞,等. 影响管线钢抗氢致开裂性能的因素[J]. 上海金属,2017,39(6):4-8.
- [5] 范裕文,袁吴明,袁陈旭,等. 管线钢氢致开裂研究现状[J]. 热加工工艺,2017,46(4):48-53.
- [6] 李云涛,杜则裕,孙奕芳,等. 高强度管线钢的抗氢致开裂性能[J]. 钢铁研究学报,2008,20(12):50-54.

合工艺发现,工艺 2 为在工艺 1 的基础上,延长了正火处理时间,通过延长高温段奥氏体再结晶处理时间,可有效促进心部 C、Mn 元素的扩散,消除连续性带状组织,由连续变断续,从而大幅提高抗 HIC 腐蚀性能。图 5 为工艺 3 条件下 HIC 试样的金相组织,由图可见,虽然组织类型仍然为铁素体珠光体组织,但是无论是 100 倍下还是 500 倍的组织均没有发现断续性的带状组织存在,整个组织均匀分

布,最大裂纹长度率降低到 0.89%,说明通过两次正火处理,可最大程度上改善中心偏析产生的连续性带状组织,形成均匀分布的铁素体珠光体组织,从而使材料的抗 HIC 腐蚀性能达到最佳。

3 结论

连续性带状组织和 MnS 夹杂物是导致 HIC 裂纹的主要因素,通过 880℃ 两次正火工艺处理,可使得带状组织从连续变为均匀分布,从而导致 HIC 性能明显改善,材料的抗 HIC 性能达到最佳。

- [7] 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.
- [8] 王国承,黄浪. 铁水预处理-80 t LD-RH-LF-CC 生产流程对管线钢夹杂物的影响[J]. 特殊钢,2009,30(5):31-33.
- [9] 彭海红. 管线钢抗氢致裂纹(HIC)性能影响因素浅析[J]. 宽厚板,2012,18(2):28-31.

吴小林(1969-),男,硕士(2005年北京科技大学),高级工程师,1993年安徽工业大学(本科)毕业,特殊钢板品种研究开发。E-mail:wuxiaolin@citisteel.com

收稿日期:2019-03-09