

管线钢在含氢气的煤制天然气中服役安全性评估

赵德辉¹⁾, 徐庆虎²⁾, 崔德春²⁾, 李金许¹⁾✉, 褚武扬¹⁾, 李强²⁾

1) 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083 2) 中海油研究总院新能源研究中心, 北京 100028

✉ 通信作者, E-mail: jxli65@ustb.edu.cn

摘 要 煤制天然气是我国煤炭清洁利用的重要发展方向. 现有管道用于输送煤制天然气(最高氢分压为 0.72 MPa)时需要考虑其中低压氢气的影响, 因而需先进行氢致开裂安全性评估. 本文利用高压釜环境下恒载荷实验和电化学充氢模拟研究 X-70 管线钢和 20[#] 钢在不同氢含量下的氢损伤和氢致延迟开裂, 并对其在煤制天然气中服役安全性进行评估. 在总压 12 MPa (10 MPa N₂ + 2 MPa H₂) 的高压釜中放置一个月, 两种钢的金相试样均不出现氢损伤, U 弯试样不开裂, 屈服强度 σ_s 的恒载荷试样不发生断裂. 在含 0.72 MPa 的煤制天然气中长期服役时, 进入两种钢的氢含量均远低于 σ_s 下发生氢致延迟开裂的门槛氢含量和出现氢损伤的门槛氢含量, 因而 X-70 钢和 20[#] 钢在煤制天然气中长期服役均具有高的氢损伤和氢致开裂安全系数.

关键词 煤制天然气; 管线钢; 氢致延迟开裂; 氢含量; 安全系数

分类号 TG172.8

Safety evaluation of pipeline steels under SNG containing H₂

ZHAO De-hui¹⁾, XU Qing-hu²⁾, CUI De-chun²⁾, LI Jin-xu¹⁾✉, CHU Wu-yang¹⁾, LI Qiang²⁾

1) Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) New Energy Research Center, CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China

✉ Corresponding author: E-mail: jxli65@ustb.edu.cn

ABSTRACT Synthetic natural gas (SNG) is an important developing direction of the clean utilization of coal. The present pipeline steel may cause hydrogen-induced delayed cracking when used to transit SNG due to the hydrogen partial pressure in SNG perhaps up to 0.72 MPa. Therefore, the safety assessment of pipeline steel for long-term service is very important and necessary. In this work, hydrogen damage and hydrogen-induced delayed cracking in X-70 pipeline steel and 20[#] steel at different hydrogen contents were studied by using autoclave constant load test and electrochemical hydrogen charging methods. The service safety of the steels in SNG was evaluated. There is no hydrogen damage in the two kinds of steel after being placed in the autoclave in which the total pressure 12 MPa (10 MPa N₂ + 2 MPa H₂) is kept for one month. Hydrogen-induced delayed cracking does not occur in the U-bending specimen. And the constant load samples do not fail after they are kept at the yield stress for one month. The hydrogen content entering into X-70 and 20[#] samples is much lower than the threshold hydrogen content for hydrogen-induced delayed cracking and that for hydrogen damage. Therefore, both X-70 steel and 20[#] steel have high safety factors during the long-term service of transiting SNG.

KEY WORDS synthetic natural gas; pipeline steel; hydrogen-induced delayed cracking; hydrogen content; safety factor

利用煤转化生产天然气, 是缓解我国天然气供求矛盾的有效途径之一. 同时, 煤制天然气(简称 SNG)具有煤炭转化效率高及对环境污染小的优点, 因而发

展煤制天然气是我国煤炭清洁利用的重要发展方向. 除了主要成分甲烷(CH₄), 体积分数通常大于 95% 外, SNG 具有含量级的 H₂ 和惰性气体、微量 CO 等^[1],

收稿日期: 2015-07-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643301); 国家自然科学基金资助项目(51171024)

而常规天然气通常不含 H_2 、 CO 等还原性气体。SNG 中较高的氢气含量(体积分数最高可达 6%) ,可能会对后续产品的储存和输送带来较大的影响,因而需要对其长期服役的安全性进行评估。这也是制定煤制天然气产品质量的行业标准,进而制定相关国家标准的必要理论基础。

目前,我国西气东输一线的管道是 X-70 管线钢,大多数城市燃气管网用的是 20[#] 钢。输气管道中如果存在 H_2 或 H_2S , 则通过吸附和分解,原子氢可以进入管线钢,当进入的氢含量超过临界氢含量就会引起氢致开裂或氢损伤(氢鼓泡或微裂纹)^[2]。

关于管线钢的氢致开裂(HIC)和氢损伤,已有大量文献资料可供稽查^[3-8]。不过已有的报道主要是管线钢在电解充氢或者阴极保护等高氢环境下的结果。如 X-60 管线钢在含水土壤中电解充氢时,氢致开裂敏感性和由氢引起的表面膜致附加应力均随进入试样中氢含量的对数而线性升高^[3]。对于屈服强度为 450 MPa 的管线钢(相当于 X-65),当试样中氢的平均质量分数由 2×10^{-6} 增加到 2.5×10^{-6} , 疲劳裂纹尖端处氢的质量分数由 2.2×10^{-5} 增加到约 7.5×10^{-5} , 即氢的平均含量略有增加时,疲劳裂纹尖端处氢含量会产生巨幅增加;且疲劳裂纹的扩展速率与裂纹尖端处氢含量和应力场强度因子的乘积成正比^[4]。在氢气中的研究表明,对于带有单边缺口的拉伸试样,当氢气压力在 0.1 ~ 40 MPa 范围内逐渐升高时, X-70 钢的断裂韧性随着氢压升高而降低^[5]。当氢气压力为 0.1 MPa 时,断口与在空气中相近,呈韧窝状;但是当氢气压力为 0.6 MPa 时,靠近缺口根部的断口已然呈现出明显的准解理脆性特征;到 40 MPa 时,断口脆性特征更明显^[5]。也就是说,0.6 MPa 的氢气环境已严重影响材料应力集中处(即缺口根部)的变形行为和力学性能。管线钢在硫化氢环境中氢致开裂现象就更加明显^[6-7]。在碳酸钠和碳酸氢钠的混合溶液中, X100 和 X80 都表现出明显的氢脆敏感性,且 X100 氢脆敏感性更大^[8]。这些结果表明,无论环境中氢是以怎样的形式(H_2 或 H^+) 存在,只要是氢原子进入试样中,氢就会影响到材料的力学性能。那么,对于没有应力集中的试样即正

常的输送管道,当有氢气存在时,会怎样呢?关于这个问题,目前尚未见相关报道。

随着煤制天然气转化成功,在并入主管道进入千家万户之前,迫切需要对管道在低氢分压条件下的服役安全性进行评估。工程上把材料的屈服强度 σ_s 和服役应力(或许用应力) $[\sigma]$ 之比称为安全系数^[9]。本文中,笔者借鉴工程服役应力安全系数的概念,用临界氢含量与实际氢含量之比作为氢含量安全系数,以评价管线钢在含氢分压的煤制天然气中氢致开裂和氢损伤的安全性,以期能够为煤制天然气并入管道和相关标准的制定提供参考和依据。

1 实验思路及方法

采用商用 X-70 钢和 20[#] 钢的平板试样以及各自的焊接试样,两种钢的成分和母材力学性能见表 1。

表 1 实验用钢的主要成分(质量分数)和力学性能

Table 1 Chemical composition and tensile properties of the tested steels

钢种	质量分数 / %				σ_s / MPa	σ_b / MPa	δ / %
	C	Mn	P	S			
X-70	0.066	1.39	0.008	0.002	522	578	18.2
20 [#]	0.14	0.47	0.012	0.034	260	365	40

试样共分三类:第一类是用于测量氢含量和观察氢损伤的平板金相试样(10 mm × 20 mm × 2 mm),全部为管线钢的基材,用维氏硬度仪打压痕点作为观察标记点。第二类是 U 型弯曲试样(弯曲前尺寸 1.5 mm × 20 mm × 120 mm),试样中间部分为焊接区,弯曲时弯曲脊背线处于焊接区用来研究塑性变形条件下在低分压氢气中是否出现裂纹乃至断裂,以模拟管线弯头处。U 弯试样采用 ASTM 标准(G30-97),在实验过程中一直保持恒应变,用来观察应变状态下材料对低分压氢气的敏感性。第三类是用于恒载荷实验的薄板拉伸试样(标距部分 1 mm × 5 mm × 15 mm),该类试样的中间标距部分也包含焊接区,如图 1 所示。在不同的充氢条件(低分压氢气以及溶液中电解充氢)下同时施加恒定的载荷,模拟管线实际输送时受外力影响的状态,以研究氢致延迟开裂性能。三类试样全部打磨至

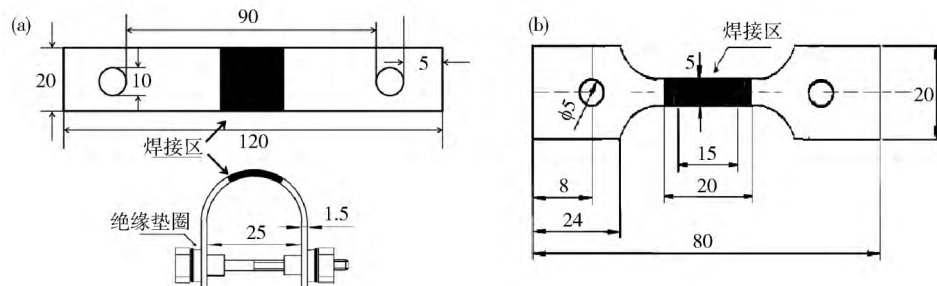


图 1 焊接 U 弯试样(a)和焊接拉伸试样(b)(单位: mm)

Fig. 1 U bend welding specimen (a) and tensile welding specimen (b) (unit: mm)

2000#水砂纸,再用1.5#金刚石研磨膏抛光,除油和清洗后备用。

为了评估油井管在含硫化氢的油田中的服役安全性,美国石油学会(API)认为,油井管钢加 $0.8\sigma_1$ (σ_1 为名义屈服强度)的恒载荷试样,在酸性饱和 H_2S 溶液中保持一个月不断裂(通常油井中氢含量远低于该饱和值。对于少数含高硫化氢含量的油井,需要进行选材,然后再进行评估。当然这是另外一回事),则该钢种在含 H_2S 的油气井中可长期使用而不会发生氢致开裂。这已为大量安全服役的油井所证实^[2]。

一般情况下,煤制天然气长输管道的输送压力为12 MPa,其中含一定体积分数的氢气(目前工业生产装置调研的结果,最高可达6%),因此实验室用氮气和氢气的混合气体进行模拟实验,气体总压保持在12 MPa,即气体组分为11.28 MPa N_2 + 0.72 MPa H_2 。

本文借鉴API提高 H_2S 含量缩短实验时间的思路,通过提高 H_2 分压来缩短实验时间,以研究长期服役的安全性。实验周期也是一个月。即在保持总压12 MPa下, H_2 分压从0.72 MPa升高至2 MPa(相当于氢体积分数为16.7%),管线钢焊接试样外加等于屈服强度的恒应力,在总压为12 MPa、其中 H_2 分压为2 MPa的实验气体中保持一个月不开裂,则认为X-70钢和20#钢在总压12 MPa、其中 H_2 分压0.72 MPa的煤制天然气中能长期服役而不开裂。

带高压釜的恒载荷试验机如图2。将三类试样装入高压釜,对拉伸试样施加等于屈服强度的恒应力,高压釜抽真空后通入0.72~2 MPa的 H_2 ,再通入 N_2 至总压为12 MPa。保持一个月后,恒载荷试样卸载(如果不提前断裂),抽出气体,取出所有试样,分析结果并测量氢含量。

除了在高压釜中气相充氢,另外还通过阴极电解充氢来改变氢含量。充氢溶液为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲或 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲。充氢电流密度在 $0.5 \sim 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之间改变。上述实验均在室温下进行。

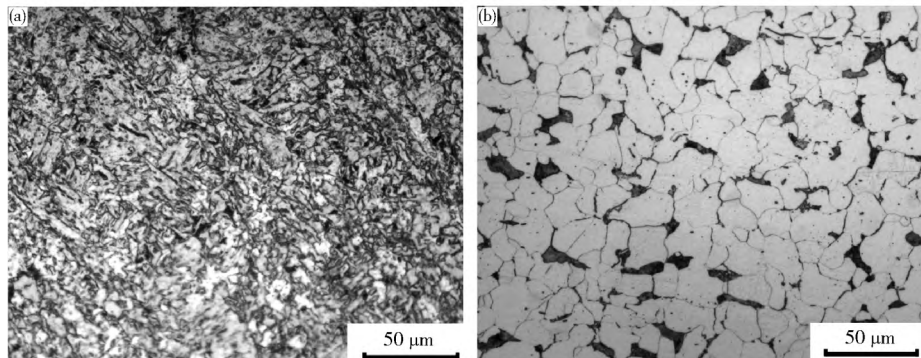


图3 X-70钢(a)和20#钢(b)的金相组织

Fig. 3 Optical microstructures of X-70 steel (a) and 20# (b) steel

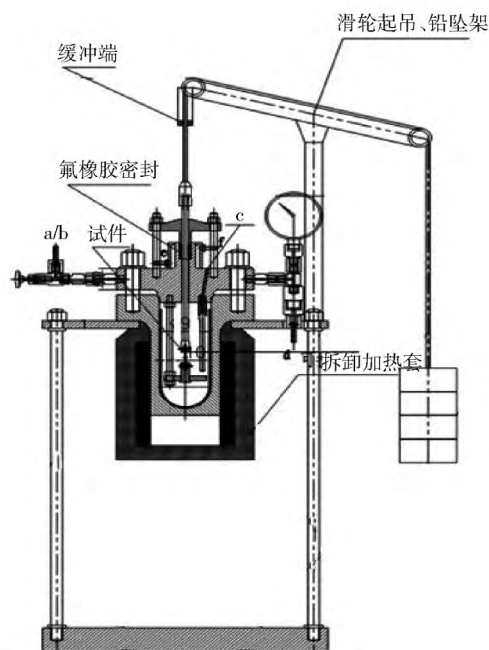


图2 带高温高压釜的恒载荷试验机

Fig. 2 Constant load testing machine with high-temperature auto-clave

采用G4 PHOENIX DH测氢仪测量氢含量,样品称重后放入仪器的石英管中,将样品红外加热到600℃保温10 min,可获得试样中氢含量。

2 实验结果

2.1 金相组织

将试样打磨抛光后用4%硝酸乙醇溶液浸蚀,其金相组织如图3所示。X-70钢由针状铁素体和少量珠光体组成,20#钢为均匀的等轴铁素体和少量珠光体组成。

2.2 在低氢分压中的实验结果

对X-70钢的抛光试样在总压12 MPa、其中 H_2 分压2 MPa的高压釜中放置一个月前、后分别进行金相显微镜观察,形貌如图4所示。可以发现放置一个月后表面仍很光亮,试样质量无明显变化,压痕标记点附

近的形貌没有明显变化,没有发现氢鼓泡和微裂纹。除了观察金相试样的表面外,在标记点附近对试样进行垂直切割,并进行剖面观察,也没有发现任何氢鼓泡

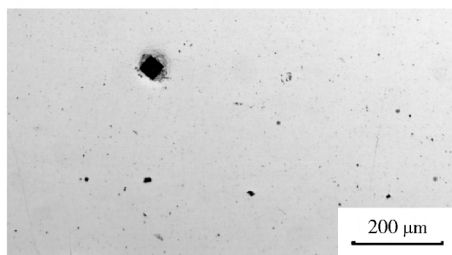
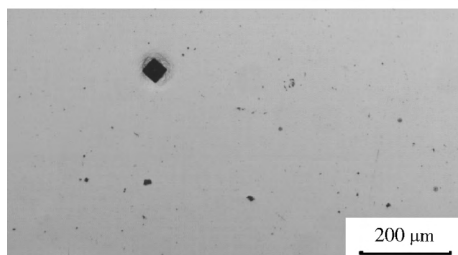


图4 X-70 钢在 10 MPa N_2 + 2 MPa H_2 中放置一个月前 (a)、后 (b) 标记点附近的形貌

Fig. 4 Morphology around the mark point of X-70 pipeline steel before (a) and after (b) placing in 10 MPa N_2 + 2 MPa H_2 for one month

X-70 钢和 20[#] 钢焊接 U 弯试样在 10 MPa N_2 + 2 MPa H_2 高压釜中放置一个月,弯曲应变面上不存在微裂纹。

X-70 钢和 20[#] 钢拉伸试样外加 $\sigma = \sigma_s$ (σ_s 为母材的实际屈服强度) 的恒载荷,在 10 MPa N_2 + 2 MPa H_2 高压釜中放置一个月,试样未断裂,也未出现微裂纹。

由此可知: X-70 钢和 20[#] 钢在总压为 12 MPa、 H_2 分压 2 MPa 的煤制天然气中长期服役,不会发生腐蚀,也不出现氢损伤;焊接恒应变 U 弯试样不会产生氢致开裂,外加载荷为屈服应力时不发生氢致开裂。

X-70 钢和 20[#] 钢在总压为 12 MPa、氢分压分别为 0.72 MPa 和 2 MPa 的气体中放置一个月后氢的质量分数如表 2。

表 2 X-70 钢和 20[#] 钢在总压为 12 MPa、氢分压分别为 0.72 MPa 和 2 MPa 的气体中放置一个月后氢的平均质量分数及其 95% 置信区间

Table 2 Hydrogen content of X-70 steel and 20[#] steel after placing in 11.28 MPa N_2 + 0.72 MPa H_2 and 10 MPa N_2 + 2 MPa H_2 for one month

P_H / MPa	w_H (X-70) / 10^{-6}	w_H (20 [#]) / 10^{-6}
0.72	0.20 ± 0.23	0.30 ± 0.42
2	0.44 ± 0.33	0.36 ± 0.21

2.3 加恒载荷 $\sigma = \sigma_s$ 时氢致断裂的门槛氢质量分数

通过不同的电解充氢条件(充氢液和充氢电流密度)改变充氢量,在外加恒载荷为 $\sigma = \sigma_s$ 时分别测出 X-70 钢和 20[#] 钢氢致断裂时间和对应的氢质量分数,再结合两种钢在 2 MPa 氢分压中的实验结果,汇总如图 5。由图中曲线明显可见:在外加载荷为屈服强度条件下,20[#] 钢的断裂时间随着氢含量增加缓慢下降,表明其对氢含量的变化不是很敏感;而 X-70 钢,当氢质量分数大于 1×10^{-6} 时,其断裂时间随着氢含量增加迅速下降,表明其对氢含量变化很敏感。借鉴应力腐蚀开裂门槛值的评价方法——在规定的截止时间内发生应力腐蚀开裂的最小应力和不发生应力腐蚀开裂的最大应力的平均值称为门槛应力^[2],我们定义在外加载荷为屈服强度条件下,720 h 内发生氢致开裂的最小

和微裂纹。20[#] 钢也一样,没有可见的变化。图中的黑点可能是试样制备过程或实验过程中造成的,没有什么意义,可以忽略。

氢质量分数和不发生氢致开裂的最大氢质量分数的平均值作为门槛氢质量分数。对于 X-70 钢,发生氢致开裂的最小氢质量分数为 $w_y = 1.13 \times 10^{-6}$,而不发生氢致开裂的最大氢质量分数为 $w_n = 0.7 \times 10^{-6}$,二者的平均值即为 $\sigma = \sigma_s$ 恒载荷下充氢 720 h 不发生氢致开裂的门槛氢质量分数,即

$$w_{th-X70} = (w_y + w_n) / 2 = (1.13 \times 10^{-6} + 0.7 \times 10^{-6}) / 2 = 0.92 \times 10^{-6}.$$

对于 20[#] 钢,发生氢致开裂的最小氢质量分数为 $w_y = 3.09 \times 10^{-6}$,而不发生氢致开裂的最大氢质量分数为 $w_n = 1.05 \times 10^{-6}$,则 20[#] 钢在 $\sigma = \sigma_s$ 恒载荷下充氢 720 h 不发生氢致开裂的门槛氢质量分数为

$$w_{th-20} = (w_y + w_n) / 2 = (3.09 \times 10^{-6} + 1.05 \times 10^{-6}) / 2 = 2.07 \times 10^{-6}.$$

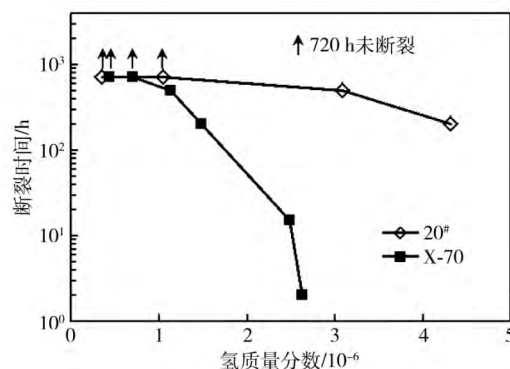


图5 X-70 钢和 20[#] 钢在恒载荷 $\sigma = \sigma_s$ 条件下断裂时间随氢含量的变化

Fig. 5 Fracture time of X-70 steel and 20[#] steel under $\sigma = \sigma_s$ with different hydrogen contents

2.4 氢损伤的门槛氢质量分数

在无外加应力条件下,当钢铁材料中氢含量进一步增多时,会引起材料表面发生氢损伤,即产生氢鼓泡或氢压裂纹。将抛光试样在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲溶液中电解充氢 24 h,改变充氢电流密度,用光学显微镜观察试样表面形貌的变化。

对于 X-70 钢, 当 $i = 4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 所有 4 个试样全部出现氢鼓泡. 当 $i = 2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 4 个试样均未产生氢鼓泡. 当 $i = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 5 个试样中有 3 个产生氢鼓泡, 2 个未出现. 由此得出 X-70 管线钢产生氢鼓泡的临界电流密度为 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这时出现氢鼓泡的 3 个试样中氢质量分数分别为 1.06×10^{-6} 、 2.71×10^{-6} 和 4.72×10^{-6} , 其平均值及 95% 置信区间为 $w_c = (2.83 \pm 3.36) \times 10^{-6}$, 此即为 X-70 钢发生氢损伤的门槛氢质量分数.

对于 20# 钢, 当 $i = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 3 个试样全部出现氢鼓泡. 当 $i = 6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 3 个试样均未产生氢鼓泡. 当 $i = 8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 4 个试样中有 3 个产生氢鼓泡, 1 个未出现. 由此得出 20# 钢产生氢鼓泡的临界电流密度为 $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这时 3 个出现氢鼓泡的试样中氢质量分数分别为 1.72×10^{-6} 、 4.65×10^{-6} 和 4.16×10^{-6} , 其平均值及 95% 置信区间为 $w_c = (3.51 \pm 2.88) \times 10^{-6}$, 此即为 20# 钢发生氢损伤的门槛氢质量分数.

3 服役安全性评估及讨论

钢材在充氢过程中(浸泡充氢、气相充氢和电解充氢)进入试样的氢质量分数随充氢时间 t 升高而升高, 当充氢时间超过临界时间 t_c 时, 即当 $t > t_c$, 氢已扩散到达试样中心并均匀化, 试样中氢质量分数就保持动态稳定, 不再随充氢时间延长而增大. t_c 和管材壁厚 B 及氢的扩散系数 D 有关. 对输气管, H 从内壁向外壁单方向扩散, 最大扩散距离为^[2]

$$X_{\max} = 4 \sqrt{Dt}. \quad (1)$$

当 H 从内壁扩散至外壁时, 即 $X_{\max} = B$ (壁厚) 时, 管线中氢质量分数就不再随服役时间而升高. 对 X-70 管线钢, 氢的扩散系数 $D = 7.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[10] (20# 钢的氢扩散系数至少在同一数量级, 因为它们都是铁素体钢, 但 20# 钢中氢陷阱更少. 有文献表明^[11], 20# 钢的扩散系数比 X-70 还要大一些). 通常, 管线壁厚不会超过 30 mm. 令 $X_{\max} = B = 30 \text{ mm}$, 由式 (1) 可求出 t_c :

$$t_c = B^2 / 16D = 900 \text{ mm}^2 / (16 \times 7.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 7.4 \times 10^5 \text{ s} = 206 \text{ h}.$$

这表明 X-70 管线钢服役至 206 h (约 8.6 d) 时氢含量就已饱和, 长期服役不会使管线中氢含量再升高. 如果氢的扩散系数更大的话, 氢含量达到饱和的时间会更短. 拉伸试样厚度为 1 mm, 远小于上述假设的 30 mm, 所以在 720 h 的实验周期内, 整个试样中氢含量分布早已达到均匀. 由此可见, 我们规定的实验周期为 720 h 的数据完全可适用于管线长期服役的条件.

工程上把材料的屈服强度 σ_s 和构件服役应力 (或许可用应力) $[\sigma]$ 之比称为安全系数^[9], 即

$$k = \sigma_s / [\sigma]. \quad (2)$$

一般 $k = 1.5 \sim 2.0$ ^[9]. 仿照这个思路, 按照式 (2), 我们把 X-70 管线钢和 20# 钢在外加恒载荷 $\sigma = \sigma_s$ 时不发生氢致开裂的门槛氢质量分数 w_{th} 和输送煤制天然气服役时进入管道中氢质量分数 $[w_H]$ 之比称为外加载荷为 σ_s 时不发生氢致断裂的安全系数, 即

$$k_{X-70} = w_{th} / [w_H] = 0.92 \times 10^{-6} / (0.20 \times 10^{-6}) = 4.6,$$

$$k_{20} = w_{th} / [w_H] = 2.07 \times 10^{-6} / (0.30 \times 10^{-6}) = 6.9.$$

同理, X-70 钢和 20# 钢在煤制天然气中长期服役时不发生氢损伤的安全系数为

$$k'_{X-70} = w_c / [w_H] = 2.83 \times 10^{-6} / (0.20 \times 10^{-6}) = 14.2,$$

$$k'_{20} = w_c / [w_H] = 3.51 \times 10^{-6} / (0.30 \times 10^{-6}) = 11.7.$$

由上述结果可知, X-70 管线钢和 20# 钢在外加恒载荷 $\sigma = \sigma_s$ 时不发生氢致开裂的门槛氢质量分数 w_{th} 和服役时进入管道中氢质量分数 $[w_H]$ 之比均大于 4.5. 与工程应力的安全系数 (通常取 1.5 ~ 2.0) 相比大了许多. 当然, 到底这个比值该取多大作为标准, 有待于未来有了大量的实际运行数据支撑后再总结确定. 但是无论如何, 由本文的实验结果看, 在现在的煤制天然气中使用不会发生氢致延迟开裂, 更不会出现氢损伤, 是安全的, 且具有大的“氢继续进入的含量空间”. 因此, 我们判断, X-70 钢和 20# 钢在煤制天然气中服役时所进入的氢含量不会导致发生氢损伤和延迟开裂, 且具有高的服役安全系数.

将 X-70 钢和 20# 钢的氢致开裂和氢损伤门槛值数据和其他合金钢的研究数据结合起来, 汇总成表 3. 从表中可以看出各种钢材无应力下发生氢损伤的门槛氢质量分数 w_c 远大于有应力时发生延迟开裂 (或氢致塑性损失) 的门槛氢质量分数 w_{th} , 即随着氢含量升高, 当钢中氢含量达到延迟开裂的门槛值 w_{th} 时, 钢首先产生氢致延迟开裂; 只有当氢含量继续升高, 才会达到氢损伤门槛值 w_c , 钢才有可能发生氢损伤 (即出现氢鼓泡或裂纹等).

表 3 各类钢的氢损伤门槛氢质量分数 w_c 和氢致延迟开裂门槛氢质量分数 w_{th}

Table 3 Hydrogen damage threshold w_c and hydrogen-induced cracking threshold w_{th} of several kinds of steel

材料	σ_b / MPa	$w_c / 10^{-6}$	$w_{th} / 10^{-6}$	w_c / w_{th}	文献
20# 钢	365	3.51	2.07	1.7	本文
X-70 钢	578	2.83	0.92	3.1	本文
车轮钢	900	1.3	0.2	6.5	[12]
含 V 重轨钢	900	2.03	0.26	7.8	[13]
重轨钢	847	0.7	0.09	7.8	[13]
油井管 SM90	810	5.8	0.75	7.7	[14]
油井管 28CrMoTi	800	8.5	0.73	11.6	[14]
油井管 26CrMo ₄ S	900	9.4	0.8	11.8	[14]
马氏体时效钢	2060	14.3	0.4	35	[15]

由表 3 中的数据可见, 20[#]钢发生氢损伤的门槛氢质量分数为 3.51×10^{-6} , 发生氢致延迟开裂的门槛氢质量分数为 2.07×10^{-6} , 下降率约为 41%。但是, X-70 钢则由 2.83×10^{-6} 下降到 0.92×10^{-6} , 下降率达 67%。这就是说, X-70 钢较 20[#]钢, 发生氢损伤和氢致延迟开裂都更容易, 但是发生后即延迟开裂的容易程度“更更明显”。这完全符合“钢的强度越高, 氢脆敏感性越大”的规律。进一步对比发现, 随着钢种强度级别的提高, 发生氢损伤的门槛氢质量分数和发生延迟开裂的门槛氢质量分数之比 w_c/w_{th} 逐步增加, 如表 3 中第 5 列。这表明某些高强度级别的合金钢, 即使耐氢损伤的能力比较强(即 w_c 高), 但其耐氢致延迟开裂的性能也可能会比较低(即 w_{th} 很小), 如马氏体时效钢的氢损伤的门槛氢质量分数 $w_c = 14.3 \times 10^{-6}$, 而氢致延迟开裂门槛氢质量分数 w_{th} 仅为 0.4×10^{-6} , 二者比值高达 35。上述结果意味着耐氢损伤安全系数可能会达到耐氢致开裂安全系数的数十倍, 但此时高的氢损伤安全系数并不具有安全意义, 这也正是超高强度钢服役时更关心其氢致延迟开裂性能的原因。所以, 工程材料在氢环境下服役时, 要进行氢致延迟开裂的评估而不是氢损伤的评估。

4 结论

氢致开裂(HIC)是造成管线钢腐蚀破坏的主要形式之一, 它往往造成管线开裂事故。煤制天然气中含有的少量氢气可能会对管道的输送安全带来潜在的威胁。本文主要研究 X-70 钢和 20[#]钢在总压为 12 MPa、氢分压为 0.72 MPa 的氮、氢混合气体中能否发生氢损伤和延迟开裂, 并评估长期服役的安全性, 结论如下。

(1) X-70 钢和 20[#]钢金相试样在 10 MPa $N_2 + 2$ MPa H_2 中放置一个月, 不出现氢损伤; U 弯试样不产生氢致开裂; 外加载荷为 σ_s 时不发生氢致延迟断裂。参照 API 试验标准推断, X-70 钢和 20[#]钢在煤制天然气中长期服役不会发生氢致开裂及氢损伤。

(2) X-70 钢和 20[#]钢在模拟煤制天然气中长期服役时进入的氢质量分数 w_H 远小于外加载荷为 σ_s 时的氢致开裂门槛氢质量分数 w_{th} , 更远低于出现氢损伤的门槛氢质量分数 w_c 。借用工程服役应力安全系数的概念, X-70 管线钢和 20[#]钢不发生氢致开裂的安全系数分别为 4.6 和 6.9, 不发生氢损伤的安全系数更大。因此 X-70 钢和 20[#]钢在煤制天然气中长期服役具有高的抗氢损伤和氢致开裂安全系数。

参 考 文 献

- [1] Gu H W, Xing X Y. The prospects of coal-to-nature gas. *Coal Qual Technol*, 2011(3): 50
(谷红伟, 邢秀云. 煤制天然气展望. 煤质技术, 2011(3):

- 50)
- [2] Chu W Y, Qiao L J, Li J X, et al. *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*. Beijing: Science Press, 2013: 116, 368
(褚武扬, 乔利杰, 李金许, 等. 氢脆和应力腐蚀. 北京: 科学出版社, 2013: 116, 368)
- [3] Pan B W, Li J X, Su Y J, et al. The role of hydrogen in stress corrosion cracking of pipeline steel in soil containing water. *Corrosion*, 2012, 68(11): 1029
- [4] Dmytrakh I M, Smiyan O D, Syrotyuk A M, et al. Relationship between fatigue crack growth behaviour and local hydrogen concentration near crack tip in pipeline steel. *Int J Fatigue*, 2013, 50(6): 26
- [5] Alvaro A, Olden V, Macadre A, et al. Hydrogen embrittlement susceptibility of a weld simulated X70 heat affected zone under H2 pressure. *Mater Sci Eng A*, 2014, 597(12): 29
- [6] Li M, Li X G, Chen G, et al. Experimental investigation on sulfide stress corrosion cracking of 16Mn hydrogen-induced cracking resistance steel. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2007, 29(3): 282
(李明, 李晓刚, 陈钢, 等. 16Mn(HIC) 钢硫化物应力腐蚀开裂实验研究. 北京科技大学学报, 2007, 29(3): 282)
- [7] Li M, Li X G, Chen G, et al. Influencing factors of hydrogen diffusion in hydrogen sulfide environment. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2007, 29(1): 39
(李明, 李晓刚, 陈钢, 等. 硫化氢环境下氢扩散的影响因素. 北京科技大学学报, 2007, 29(1): 39)
- [8] Arafin M A, Szpunar J A. Effect of bainitic microstructure on the susceptibility of pipeline steels to hydrogen induced cracking. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528(15): 4927
- [9] Gu X Q, Liu S Q. *Engineering Mechanics I*. Beijing: Mechanical Industry Press, 2006
(顾晓勤, 刘申全. 工程力学 I. 北京: 机械工业出版社, 2006)
- [10] Olden V, Alvaro A, Akselsen O M. Hydrogen diffusion and hydrogen influenced critical stress intensity in an API X70 pipeline steel welded joint: experiments and FE simulations. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(15): 11474
- [11] Chen Y X, Chang Q G. Effect of traps on diffusivity of hydrogen in 20 g clean steel. *Acta Metall Sin*, 2011, 47(5): 548
(陈业新, 常庆刚. 20 g 纯净钢中氢陷阱对氢扩散系数的作用. 金属学报, 2011, 47(5): 548)
- [12] Ren X C, Chu W Y, Su Y J, et al. The effects of atomic hydrogen and flake on mechanical properties of a tyre steel. *Mater Sci Eng A*, 2008, 491: 164
- [13] Chu W Y, Li J X, Huang Z H, et al. Hydrogen embrittlement of rail steels. *Corrosion*, 1999, 55: 892
- [14] Chu W Y, Qiao L J, Wang Y B, et al. Quantitative study for sulfide stress corrosion cracking of tubular steel. *Corrosion*, 1999, 55(7): 667
- [15] Zhang P. *Hydrogen Embrittlement and in Situ SEM Observation of the Deformation Process in Maraging Steel* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2011
(张平. 马氏体时效钢形变开裂原位观察与氢脆性能研究[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2011)