



油气工业中氢对双相不锈钢腐蚀行为的影响

刘子轩 王竹 唐德志 金杰 张雷

Effect of hydrogen on the corrosion behavior of duplex stainless steel in oil and gas industry

LIU Zixuan, WANG Zhu, TANG Dezhi, JIN Jie, ZHANG Lei

引用本文:

刘子轩, 王竹, 唐德志, 金杰, 张雷. 油气工业中氢对双相不锈钢腐蚀行为的影响[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(4): 684–694. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.03.06.001

LIU Zixuan, WANG Zhu, TANG Dezhi, JIN Jie, ZHANG Lei. Effect of hydrogen on the corrosion behavior of duplex stainless steel in oil and gas industry[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(4): 684–694. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.03.06.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.03.06.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

2507双相不锈钢在SO₂污染模拟海水中的腐蚀行为

Corrosion behavior of 2507 duplex stainless steel in simulated SO₂-Polluted seawater

工程科学学报. 2018, 40(5): 587 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.05.009>

Mn对2205双相不锈钢耐点蚀性能的影响

Effect of manganese addition on resistance to pitting corrosion of duplex stainless steel S32205

工程科学学报. 2019, 41(2): 246 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.02.012>

固溶处理对S32707特超级双相不锈钢析出相、组织及性能影响

Solution treatment effect on precipitates, microstructure, and properties of S32707 hyper-duplex stainless steel

工程科学学报. 2021, 43(10): 1339 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.03.25.002>

X70管线钢及焊缝在模拟煤制气含氢环境下的氢脆敏感性

Hydrogen embrittlement susceptibility of the X70 pipeline steel substrate and weld in simulated coal gas containing hydrogen environment

工程科学学报. 2017, 39(4): 535 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.04.008>

高温高压环境下不同浓度KBr溶液对13Cr不锈钢的腐蚀行为影响

Influence of KBr concentration on corrosion behaviors of 13Cr stainless steels under high temperature and high pressure

工程科学学报. 2019, 41(5): 625 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.05.009>

AOD精炼双相不锈钢2101去碳保铬研究

Decarburization and chromium retention of AOD-refined duplex stainless steel 2101

工程科学学报. 2020, 42(S): 89 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.04.25.s06>

油气工业中氢对双相不锈钢腐蚀行为的影响

刘子轩¹⁾, 王竹^{1)✉}, 唐德志²⁾, 金杰¹⁾, 张雷¹⁾

1) 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083 2) 中国石油规划总院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: wangzhu1303@126.com

摘要 随着双相不锈钢在海洋油气田和酸性服役工况下的应用越来越多, 临氢环境下双相不锈钢的失效风险逐步提高. 目前海洋油气田双相不锈钢管道面临的氢损伤失效主要出现在海水过阴极保护环境和含 H₂S 的酸性服役环境. 氢的引入除了引起双相不锈钢腐蚀性能和组织的改变外, 还不可避免遭受氢损伤, 包括氢脆、氢致开裂等. 本文综述了氢进入双相不锈钢后引起的氢损伤问题、腐蚀性能的改变和组织的改变, 旨在为双相不锈钢油气工业临氢环境下的应用提供指导; 总结了氢在双相不锈钢中扩散和分布的研究现状: 氢在双相不锈钢中的扩散路径是曲折的, 倾向于在晶界处聚集, 随后向铁素体扩散; 介绍了与氢相关的现代分析技术与方法, 同时展望了临氢环境双相不锈钢研究的发展趋势: 氢损伤理论机制仍不完善, 需要将现代分析技术和理论计算模拟相结合完善和发展新的氢损伤理论模型.

关键词 油气工业; 双相不锈钢; 临氢环境; 氢损伤; 腐蚀行为

分类号 TG142.71

Effect of hydrogen on the corrosion behavior of duplex stainless steel in oil and gas industry

LIU Zixuan¹⁾, WANG Zhu^{1)✉}, TANG Dezhi²⁾, JIN Jie¹⁾, ZHANG Lei¹⁾

1) Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) PetroChina Planning and Engineering Institute, Beijing 100083, China

✉Corresponding author, E-mail: wangzhu1303@126.com

ABSTRACT With the gradual application of duplex stainless steel in the oil and gas industry, the application of offshore oil and gas fields and acid service conditions increases. Correspondingly, the failure risk of duplex stainless steel in a hydrogen environment gradually increases. At present, the hydrogen damage failure faced by duplex stainless steel pipelines in offshore oil and gas fields mainly occurs in seawater protects the environment through the cathodic and acidic service environment containing H₂S. The introduction of hydrogen could impact the corrosion properties and microstructure of the duplex stainless steel. In addition, it inevitably suffers from hydrogen damage, including hydrogen embrittlement and hydrogen cracking. This work reviews the research status of the influence of hydrogen on duplex stainless steels, including hydrogen damage problems, corrosion properties, and microstructure changes caused by hydrogen entering duplex stainless steel, to guide the application of duplex stainless steel in the oil and gas industry in a hydrogen environment. The similarities and differences of hydrogen damage problems in duplex stainless steel under two failure scenarios are summarized. Both belong to the failure caused by hydrogen introduction: the cathodic protection environment tends to hydrogen-induced cracking, whereas the H₂S environment tends to hydrogen bubbling. Measures to reduce hydrogen-induced cracking in duplex stainless steel are proposed in two situations: applying appropriate negative retention potential and controlling the H₂S partial voltage. The influence of hydrogen on the corrosion behavior of duplex stainless steel is mainly manifested in the introduction of

收稿日期: 2023–03–06

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(52101067)

hydrogen changes the composition and structure of the passivation film, changes the type of passivation film semiconductor (from p-type to n-type) and selective corrosion, and promotes the occurrence of pitting corrosion, selective corrosion, and accelerated crevice corrosion. The influence of hydrogen on the microstructure of duplex stainless steel is manifested in hydrogen-induced phase transition (induction of martensite transition in the austenite phase and induction of ferrite phase difference microtwinning) and a sharp increase in dislocation density, which further promotes the hydrogen embrittlement of duplex stainless steel. The diffusion path and distribution of hydrogen in duplex stainless steel are the basis for understanding the correlation between local hydrogen concentration and structural changes, and the diffusion behavior of hydrogen in the two phases of duplex stainless steel is different. Moreover, austenite is regarded as a hydrogen trap because of its high solubility and low diffusion coefficient for hydrogen. The research status of hydrogen diffusion and distribution in duplex stainless steel was analyzed: the diffusion path of hydrogen in duplex stainless steel was tortuous, easily accumulated at grain boundaries, and then diffused to ferrite. Modern analytical techniques and methods related to hydrogen are introduced, focusing on two methods: the hydrogen sensitivity method and the structural characterization method. Further, the development trend of duplex stainless steel research in hydrogen environment is proposed: the corrosion behavior problem has basically reached a consensus, the hydrogen damage problem needs to be studied, and relevant theoretical mechanisms are not perfect. Thus, a new hydrogen damage theoretical model must be developed, and modern analysis technology must be combined with theoretical computational simulations.

KEY WORDS oil and gas industry; duplex stainless steel; hydrogen environment; hydrogen damage; corrosion

由体积分数接近 50% 的铁素体和奥氏体组成的双相不锈钢(DSS)具有优异的耐蚀性能和综合力学性能,被广泛应用于航空航天、石油化工和海洋领域^[1].但是双相不锈钢在酸洗、电镀、阴极析氢反应、阴极保护等电化学过程中产生的氢原子会吸附并渗入到双相不锈钢中^[2].其中海洋阴极保护下的氢问题最为严重,对双相不锈钢造成一系列不可逆损伤,例如氢引起开裂、双相不锈钢的脆化问题.此外,随着酸性油气田(含 H₂S 或者 H₂S/CO₂ 混合气体)的开采越来越普遍,双相不锈钢材料长期暴露在 H₂S 环境中导致硫化物应力腐蚀开裂、氢致开裂等问题也日益突出.

针对海水过阴极保护环境和含 H₂S 的酸性服役环境下氢损伤问题,本文调研了油气工业临氢环境下双相不锈钢的应用,分析了阴极保护环境和 H₂S 酸性服役环境下的氢失效问题的异同,明确了氢的引入对于双相不锈钢组织、钝化膜、电化学性能等的影响,总结了临氢环境双相不锈钢的研究现状及研究方法,旨在为油气工业领域双相不锈钢临氢环境下的应用提供指导.

1 双相不锈钢氢损伤问题

氢脆(HE)是高强度材料中的普遍现象,氢能够降低双相不锈钢的力学性能,达到一定浓度时,材料的塑性会突然消失,造成灾难性事故的发生.目前,已经提出氢增强的退聚(HEDE)、氢增强的局部塑性(HELP)、吸收诱导的位错发射(AIDE)和氢增强的应变诱导空位(HESIV)等氢脆机理.HEDE

机制指出氢会由于原子间距离的增加而降低原子间的内聚强度.HELP认为氢增强位错形核和迁移导致裂纹尖端局部变形.AIDE机制是HEDE和HELP的结合,并提出原子间键的削弱使得位错更容易成核.HESIV机制表明在氢拉伸过程中增加空位的产生,从而导致更早的失效断裂.某种氢失效案例的确切机制通常需要几种机制的组合来解释所观察到的结果.

由于双相不锈钢中两相的差异,导致双相不锈钢的氢脆研究更加复杂.目前双相不锈钢的氢损伤失效主要出现在海水过阴极保护环境和含 H₂S 的酸性服役环境.如 Foinaven 油田氢致开裂失效事故是含质量分数为 25%Cr 的超级双相不锈钢水下连接器在靠近焊缝处发生开裂^[3].2006 年 NACE 报道了海底超级双相不锈钢轮毂的失效,被称为氢脆应力开裂(HISC)^[4].阴极保护下的氢致开裂问题一直是研究热点,而阴极极化电位是影响双相不锈钢氢脆敏感性的主要因素,深海环境下高的水压也会影响氢的复合和吸附,进而影响氢致开裂.Vucko 等^[5]认为双相钢的任何一相中氢脆机理是不同的,铁素体比奥氏体相对氢脆更敏感,且阴极电位越负,氢脆敏感性就越高.安维峥等^[6]研究了施加的阴极保护电位对深海油气设施常用 22Cr 双相不锈钢氢致应力开裂敏感性的影响,结果表明:在实验室模拟条件下,深海油气田水下设施用 22Cr 双相不锈钢在环境温度为 3 °C、加载应力($\sigma_{0.2}$)达到 98%、施加阴极保护电位小于 -1070 mV vs SCE 时发生氢致应力开裂,在大于 -970 mV vs

SCE 时未发现氢致裂纹. 因而施加合适的阴保电位、控制应力范围、设计可替换的元件是避免阴保下双相不锈钢氢致开裂失效的有效途径. 当无法控制阴保电位时, 应控制应力的范围.

双相不锈钢氢致开裂可用氢压理论解释, 即由于氢扩散进入材料, 在内部聚集形成氢内压, 进而形成裂纹. 由于两相存在差异, 裂纹首先在铁素体相萌生和扩展, 而奥氏体对裂纹扩展存在阻碍作用, 因而 H_2S 环境下双相不锈钢的氢致开裂具有选择性. 童海生等^[7]指出氢致裂纹首先是在铁素体相中形成, 扩展到两相界面处终止. 部分学者通过理论计算等方式研究了氢致开裂. 张凤春等^[8]采用基于密度泛函理论的第一性原理方法开展了 H_2S 氢致开裂的理论计算, 为抗 H_2S 氢致开裂双相不锈钢的设计提供指导. Tao 等^[9]建立了数值预测模型来研究 2205 双相不锈钢的氢辅助开裂(HAC)行为, 结果显示裂纹萌生和扩展主要发生在铁素体相中, 奥氏体相则延缓裂纹的扩展, 因此奥氏体的晶粒细化能够增加双相不锈钢断裂韧性. ISO 15156-1 标准^[10]规定了在 232 °C 下双相不锈钢服役环境的 H_2S 分压不能超过 10 kPa, 超级双相不锈钢不能超过 20 kPa, 因此减少 H_2S 环境下的氢致开裂一般是通过控制 H_2S 分压来实现.

阴保场景下的开裂是由于阴保电位过负发生阴极析氢反应导致大量氢原子进入基体导致的; H_2S 环境下的开裂是在自腐蚀状态下发生的, H_2S 的毒化作用抑制了氢气形成氢分子导致更多的质子氢(H)进入到材料表面. 研究表明^[11], 阴保场景的开裂倾向于氢辅助开裂, 氢在裂纹尖端积累, 破坏分 4 个阶段: (I) 氢积累、(II) 裂纹萌生、(III) 裂纹向外表面扩展、(IV) 裂纹纵向扩展. 而 H_2S 环境下的开裂更倾向于氢鼓泡^[12], 氢气在表面缺陷处聚集, 形成氢气分子, 达到一定压力后形成鼓泡进而引发开裂.

2 氢对双相不锈钢腐蚀性能的影响

氢进入双相不锈钢, 除了引起氢损伤还会因钝化膜成分和结构的改变而影响耐蚀性能.

2.1 氢对钝化膜成分和结构的影响

双相不锈钢的耐蚀性是由于表面生成的钝化膜. 人们普遍认为, 不锈钢表面钝化膜的厚度为几纳米, 成分主要为 Cr、Mo、Fe、Ni 的氧化物和氢氧化物. Cr 有助于形成保护性钝化膜, Ni 可以提高钝化膜的稳定性, Fe 为钝化膜的基本组成元素. 研究表明, 钝化膜的成分和结构与材料服役环境以

及电位有关^[13]. 钝化膜的电化学性能与其耐蚀性密切相关, 电化学性能反映和决定膜的形成、破裂、点蚀及钝化分解等. 氢的存在会改变钝化膜的成分及结构、半导体类型、降低钝化膜的稳定性和增加钝化膜的导电性.

(1) 氢改变双相不锈钢钝化膜成分及结构. 部分学者研究了氢对双相不锈钢钝化膜的成分和结构的影响, 结果显示充氢钝化膜中 $Cr(OH)_3$ 、 Cr_2O_3 、FeO 含量降低, $FeOOH$ 、 CrO_3 、 Fe_3O_4 含量升高. Guo 等^[14]对充氢后的双相不锈钢钝化膜做了 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析, 如图 1 所示. Li 等^[15]也总结了不同条件下 2205 双相不锈钢上钝化膜成分变化, 如图 2 所示.

(2) 氢改变钝化膜半导体类型. 钝化膜成分改变会进一步导致半导体类型改变. 大量研究证实, 不锈钢钝化膜中 Cr_2O_3 、FeO、 $Cr(OH)_3$ 表现为 p 型半导体, Fe_2O_3 、 $FeOOH$ 、 CrO_3 、 Fe_3O_4 表现为 n 型半导体, 钝化膜成分的改变导致充氢后的钝化膜半导体类型由 p 型向 n 型的转变. 另外, 氢存在于钝化膜中, 电离产生的电子充当供体, 当钝化膜出现过量电子时, 半导体特性也会逆转. Mott-Schottky 被广泛应用于研究钝化膜的电子特性, 已有研究表明钝化膜中的氢显著增加了钝化膜的电容和供体密度, 而高的供体密度对应高的点蚀敏感性. 图 3 为 S32750 双相不锈钢在不同充氢电流密度下的 Mott-Schottky 曲线, 从图中可以看出, 随充氢电流密度增大, 钝化膜的电容增加^[16].

2.2 氢对双相不锈钢局部腐蚀的影响

氢对双相不锈钢局部腐蚀的影响表现在氢可以增加钝化膜表面活性, 促进点蚀、缝隙腐蚀和选择性腐蚀的发生. 目前, 已经证实了双相不锈钢两相钝化膜合金元素分布存在差异, 这种成分差异意味着相之间的腐蚀行为不同, 在一定条件下可以发生电偶腐蚀和选择性腐蚀.

(1) 氢可以改变两相的选择性腐蚀情况. 自然条件下, 两相中奥氏体耐蚀性更好. 氢能大量溶解在奥氏体相中, 降低奥氏体电位, 促进奥氏体选择性腐蚀. Jin 等^[17]提出双相不锈钢中的耐腐蚀性按奥氏体、奥氏体/铁素体界面、铁素体界面的顺序降低. 充氢会导致微区电位的变化, 选择性溶解的发生和点蚀位置进一步发生变化. 近年来, 扫描开尔文探针力显微镜(SKPFM)越来越多的被用于多相合金表面相对电位的研究. 如图 4 所示, Tohme 等^[18]通过 SKPFM 线扫描研究了双相不锈钢充氢后微区电位的变化, 表明充氢后奥氏体相电位降

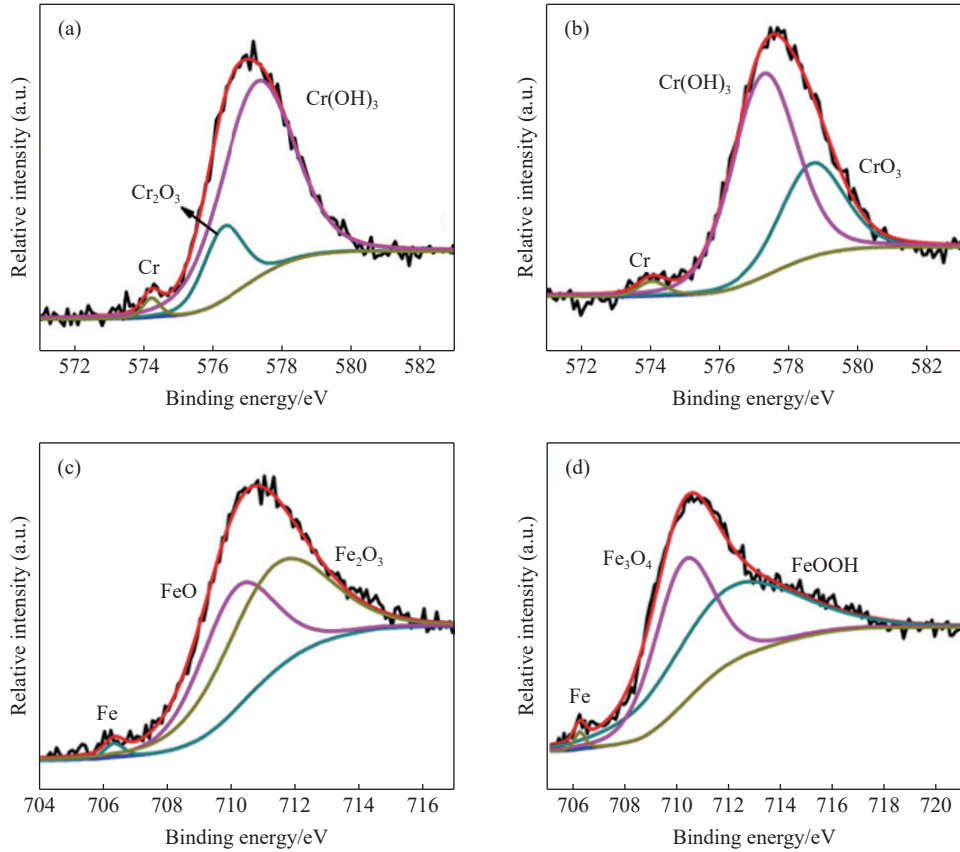


图1 双相不锈钢充氢前(a, c)和充氢后(b, d)钝化膜XPS分析^[14]

Fig.1 XPS analysis of passivation films of duplex stainless steel before (a, c) and after hydrogen charge^[14]

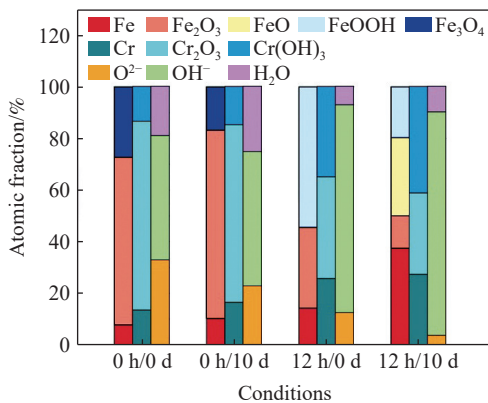


图2 2205 双相不锈钢不同条件下的钝化膜原子分数^[15]

Fig.2 Atomic fractions of the species in the passive film on 2205 duplex stainless steel under different conditions^[15]

低. Örneç 等^[19] 利用 SKPFM 研究了氢致双相不锈钢点蚀机理, 结果表明, 在两相边界或铁素体相内部出现了一些低电位区, 可认为是优先腐蚀的点蚀形核部位. 充氢前铁素体发生选择性溶解, 而充氢后, 发现奥氏体的微区电位比铁素体低, 造成的结果为奥氏体发生选择性腐蚀.

(2) 氢促进点蚀. 氢会降低钝化膜的耐蚀性, 有利于点蚀, 尤其是含氯离子的环境^[20]. 充氢后双相不锈钢钝化膜耐点蚀能力下降的原因可能为:

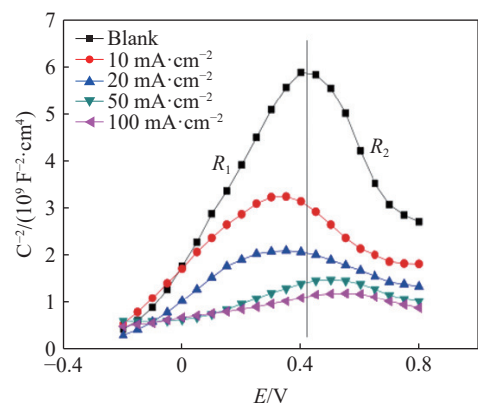


图3 S32750 双相不锈钢在不同充氢电流密度下的 Mott-Schottky 曲线^[16]

Fig.3 Mott-Schottky curves of S32750 duplex stainless steel at different hydrogen-charging current densities^[16]

① 氢改变氢氧根离子与氧离子的比例, 吸收的氢被氧化为氢原子(质子 H), 一些质子氢与氧离子(O²⁻)形成氢氧根离子(OH⁻), 增加了氢氧根离子与氧离子的比例. 而氢氧根离子中的氧更容易被 Cl⁻ 取代, 从而更容易穿透钝化膜; ② 氢以质子的形式存在于钝化膜中, 钝化膜中氢质子聚集形成正电荷区, 从而吸引更具腐蚀性的 Cl⁻, 达到一定浓度后诱发点蚀; ③ 氢电离产生的电子充当供体, 当

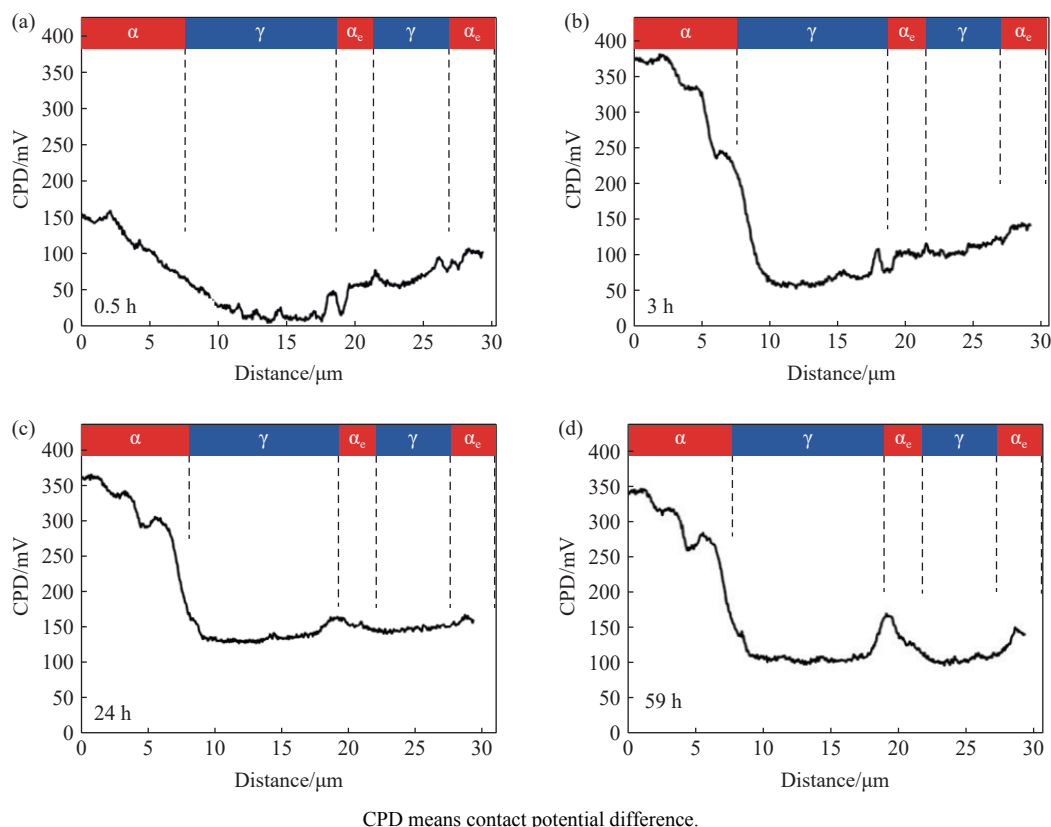


图 4 2202 双相不锈钢不同时间下充氢的 SKPFM 线扫描测量电位. (a) 0.5 h; (b) 3 h; (c) 24 h; (d) 59 h^[18]

Fig.4 SKPFM line scan measurement potential of 2202 duplex stainless steel hydrogenated at different times: (a) 0.5 h; (b) 3 h; (c) 24 h; (d) 59 h^[18]

出现过量电子时, 半导体特性将被逆转; ④氢会降低杨氏模量和内聚强度, 从而降低钝化膜的断裂阈值应力; ⑤氢改变钝化膜合金元素的分布. 此外, 氢促进钝化膜局部 Cr 和 Mo 元素增加, 降低基体局部耐蚀性^[21]. Li 等^[15]研究了干湿交替环境下氢对双相不锈钢钝化膜点蚀的影响, 结果表明氢的引入加强了金属的阳极溶解, 增加了钝化膜的活性斑点, Cl⁻可以替换 OH⁻和 H₂O 在活化斑点处积累, 最终导致点蚀的发生, 如图 5 所示. Yao 等^[22]对 2205 双相不锈钢充氢动电位极化测试表明氢降低了钝化膜的稳定性, 促进了氯离子诱导的点蚀, 增加了 2205 双相不锈钢在 NaCl 溶液中的点蚀敏感性, 如图 6 所示. 另外, 充氢使双相不锈钢的电容弧半径减小, 阻抗更低, 表明在充氢后钝化膜的减弱和保护性能的减弱.

(3) 氢加速双相不锈钢的缝隙腐蚀. He 等^[21]研究了 2205 双相不锈钢充氢后的缝隙腐蚀行为, 结果表明, 氢能促进缝隙腐蚀的萌生和传播、抑制裂缝腐蚀的再钝化; 且带氢试样的缝隙腐蚀与不带电试样相比表现出更宽但更浅的形貌.

3 氢对双相不锈钢组织的影响

近年来, 由于材料检测技术的发展, 原子力显

微镜 (AFM)、扫描探针显微镜 (SPM)、扫描开尔文探针力显微镜 (SKPFM) 被用于双相不锈钢组织的研究. 在磁力显微镜 (MFM) 的辅助下, SKPFM 已越来越多地用于双相不锈钢组织和腐蚀研究.

氢对双相不锈钢组织的影响表现在氢引起的双相不锈钢的组织变化:

(1) 氢引发相变. 对于奥氏体相, 氢的引入诱导其发生马氏体相变; 对于铁素体, 氢的引入使其产生微孪晶. Guo 等^[23]采用 SKPFM 和 MFM 对 2507 双相不锈钢的氢致相变进行了研究. 结果表明: 氢在铁素体晶粒中诱导形成针状微孪晶, 而在顺磁性奥氏体晶粒中形成 α' 马氏体和 ε 马氏体. 氢诱导相变与微区低电位密切相关, 相变首先在磁马氏体板条或相边界处发生, 然后在针状微孪晶周围出现, 可视为点蚀形核位. Luo 等^[24]利用背散射电子 (EBSD) 和通道对比成像 (ECCI) 技术组合分析了充氢后的 2205 双相不锈钢组织. 结果表明充氢使得双相不锈钢 α 相的位错密度增加, γ 相充氢出现堆垛层错, 而堆垛层错可以进一步形成 ε 马氏体. 这意味着充氢可以引发奥氏体马氏体相变. Głowacka 等^[25]使用磁力显微镜 (MFM) 研究了双相不锈钢在阴极氢充电后发生的微观结构变化. 在奥氏体

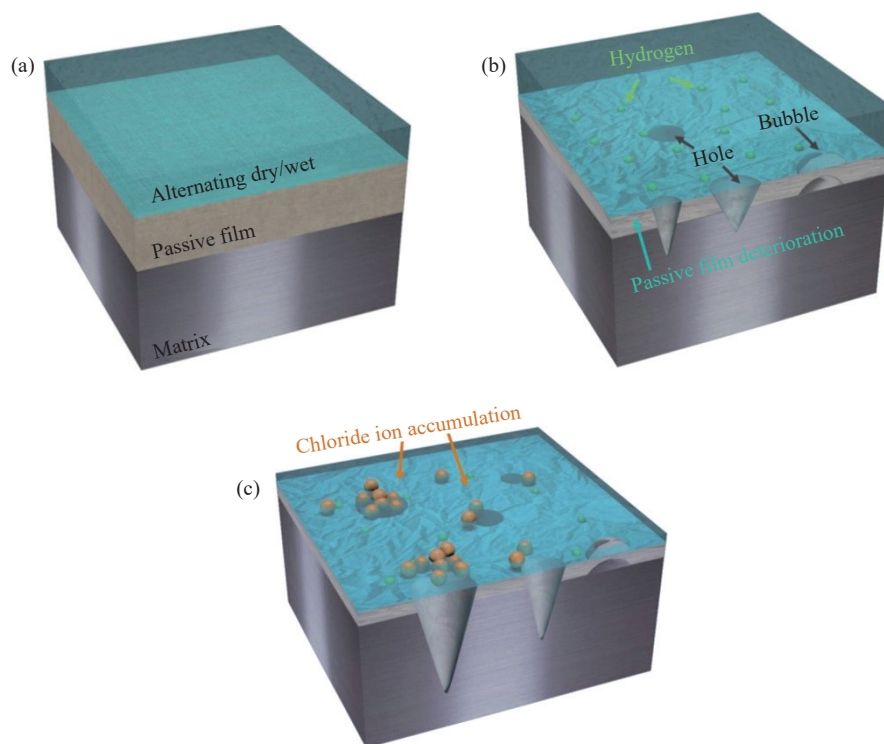


图5 2205 双相不锈钢在不同条件下氢对双相不锈钢钝化膜点蚀。(a) 交替干/湿腐蚀和不加氢; (b) 加氢且不暴露在交替的干/湿环境中; (c) 加氢和交替干/湿腐蚀^[15]

Fig.5 Schematic diagram of 2205 duplex stainless steel at different conditions: (a) alternating dry/wet corrosion and no hydrogenation; (b) hydrogenation and not exposure to alternating dry/wet environment; (c) hydrogenation and alternating dry/wet corrosion^[15]

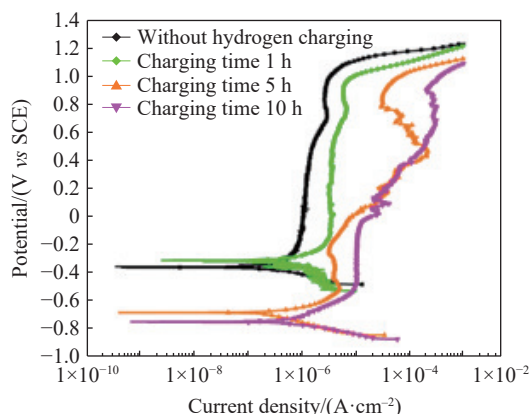


图6 2205 双相不锈钢在不同充电时间下的动电位曲线^[22]

Fig.6 2205 potential curve of duplex stainless steel after different charging time^[22]

中表现为形成 α' 马氏体磁性板条, 铁素体中观察到针状微孪晶, 如图 7 所示. 这些组织的变化可能导致双相不锈钢的断裂由韧性转变为脆性和疲劳裂纹扩展速率增加.

(2) 氢导致两相位错密度急剧增加. 例如, Głowacka 等^[26] 利用透射电子显微镜 (TEM) 观察双相不锈钢微观结构的演变, 发现充氢后铁素体相位错密度大量积累. Barnoush 等^[27] 认为氢气减少了激活位错源所需的应力, 从而在充氢过程中奥

氏体表面上形成滑移线, 随着充氢时间的延长, 滑移线的密度增加, 如图 8 所示. 而位错的增值会反过来加速双相不锈钢的氢脆, 研究表明, 位错运动会携带氢原子移动至相边界, 最终在相边界处聚集, 加速双相不锈钢的晶间氢脆坏, 如图 9 所示^[28].

4 氢在双相不锈钢中的扩散路径

氢在双相不锈钢中的扩散路径及分布是理解局部氢浓度与结构变化相关性的基础, 并且双相不锈钢经常受到氢辅助开裂 (HAC) 的影响. 因此氢扩散成为了关键问题. 由于氢在铁素体和奥氏体中的溶解度和扩散速率不同, 导致氢在双相不锈钢中的扩散路径产生差异. 奥氏体的氢溶解度比铁素体高 2~3 个数量级; 而铁素体中的扩散系数是奥氏体的 $10^4 \sim 10^5$ 倍, 因而奥氏体因其对氢高溶解度和低扩散系数而被视为氢陷阱.

目前, 氢在双相不锈钢中扩散和分布的方法主要聚焦在实验法和模拟计算. 实验方法研究双相不锈钢的氢扩散开始较早, 主要利用 Devanathan 和 Stachurski 的渗透技术. 氢在双相不锈钢铁素体中扩散对整体氢传输具有显著影响, 并且奥氏体的嵌入导致了氢扩散路径更加曲折. 近年来, 有限元模拟分析双相不锈钢中的氢扩散得到了普遍认

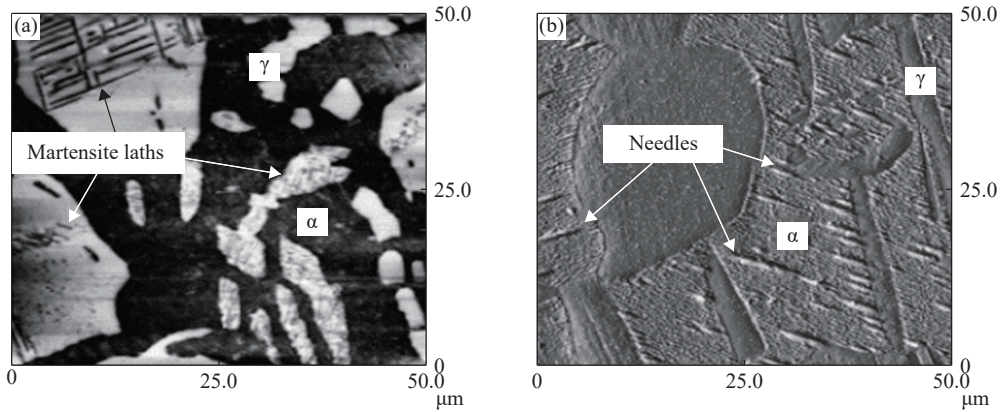


图 7 双相不锈钢充氢后的微观结构. (a) 磁模式; (b) 形貌模式^[25]

Fig.7 Microstructure of duplex stainless steel after hydrogen filling: (a) magnetic mode; (b) morphology mode^[25]

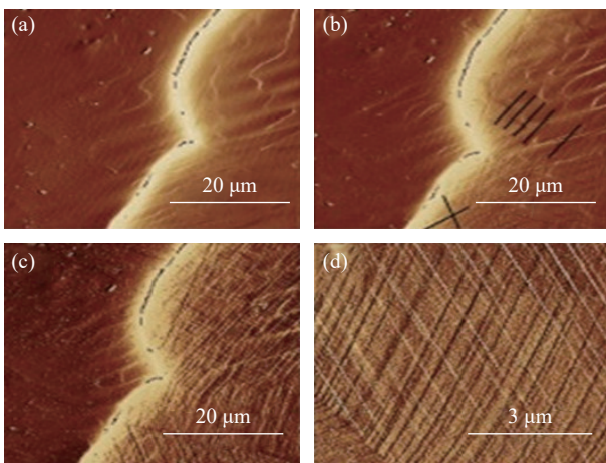


图 8 双相不锈钢界面的 EC-AFM 图. (a) 进行充氢之前; (b) 原位充氢 1 h; (c) 原位充氢 2.5 h; (d) 奥氏体晶粒表面的放大倍率图像 (左边是铁素体晶粒, 右边是奥氏体晶粒, 通过凸晶界区分)^[27]

Fig.8 EC-AFM images of duplex stainless steel: (a) before hydrogen charging; (b) after 1 h charge *in-situ* hydrogen; (c) after 2.5 h charge at *in-situ* hydrogen; (d) high magnification image of austenite grain surface (ferritic grains on the left, austenite grains on the right, which can be distinguished by the convex grain boundaries)^[27]

可^[29]. 有限元模拟软件包括 Abaqus、Ansys 和 OOF2 等, 可以直观的显示出氢的分布和扩散路径, 如图 10 所示, 表明氢的扩散和分布依赖于铁素体和奥氏体相分布和微观结构排列, 以及氢的扩散方向(横向、纵向), 但大都未考虑奥氏体和铁素体相界面相互作用。

氢在扩散过程中, 首先更倾向于在铁素体和奥氏体界面处聚集, 随后向铁素体相扩散. 氢微印的结果可以证明这一结论^[30], 如图 11 所示. 氢微印的原理是 H 将 AgBr 还原为 Ag 颗粒, 能够直观地反映氢分布. 将充氢后的双相不锈钢做氢微印测试, 然后置于扫描电镜 (SEM) 下观察, 可以清晰的看到两相边界处存在大量的银颗粒, 说明相边界处的氢含量更高. Ghorani 等^[31] 采用氢微印技术研

究了电解充氢双相不锈钢中氢的分布, 认为相边界是氢在双相不锈钢中优先稳定的位置, 随后向铁素体相扩散. 此外, 氢在双相不锈钢中的扩散路径是曲折的, 氢在扩散过程中需要绕过奥氏体, 一些专家学者用几何弯曲度表述扩散路径的曲折程度. 几何弯曲度可以用式 (1) 表示.

$$\tau_g = \frac{\overline{\Delta l}}{\Delta x} \quad (1)$$

式中, τ_g 为几何弯曲度, Δl 为几何扩散路径, Δx 为几何路径对应的直线距离.

5 现代氢分析技术与方法

通过多种现代分析技术和方法的结合, 可以较好地理解双相不锈钢中的氢分布以及局部氢浓度和材料结构变化. 目前应用较多的是氢敏感性法和结构表征法.

氢敏感性法利用高微观尺度的空间分辨率的成像技术, 能够直接观察到缺陷处和界面位置的氢分布, 包括原子探针断层扫描 (APT)、中子断层扫描 (NT) 以及飞行时间次级离子质谱 (ToF-SIMS). 原子探针断层扫描 (APT) 是一种纳米级材料分析技术, 可提供 3D (三维) 空间成像和化学成分测量. Chen 等^[32] 使用低温转移原子探针断层扫描观察了钢中具有特定微观结构特征的氢分布. Fan 等^[33] 使用三维原子探针微量分析研究了残余奥氏体中氢的分布. 中子断层扫描是一种使用极化中子探测样品的非破坏性成像技术. Griesche 等^[34] 利用中子断层扫描观察了铁样品中水泡的横截面图像, 直观的显示出水泡区域的氢分布. 飞行时间次级离子质谱 (ToF-SIMS) 可以直接观察亚微米尺度微观结构中氢同位素及相关二次片段离子 (如 OH、CrH、FeH 等) 的分布. Sobol 等^[35] 利用 ToF-SIMS

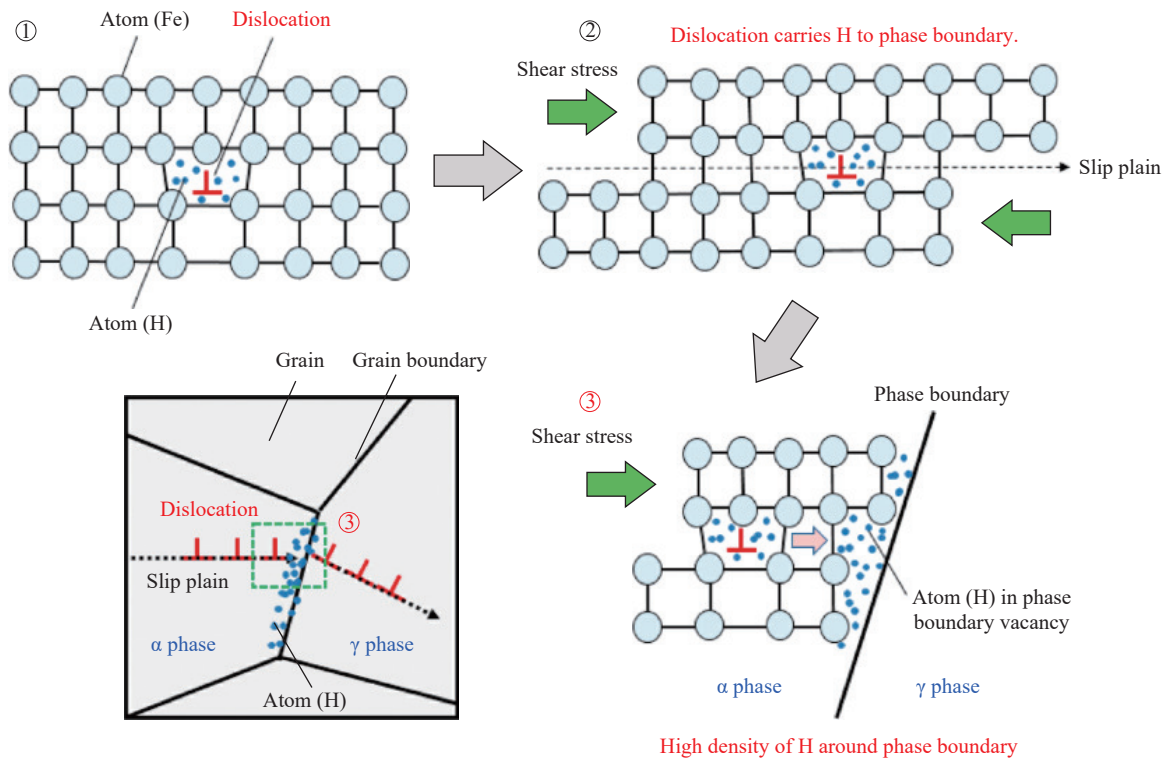


图9 DS-H 钢氢脆模型示意图^[28]

Fig.9 Schematic diagram of hydrogen embrittlement model of DS-H steel^[28]

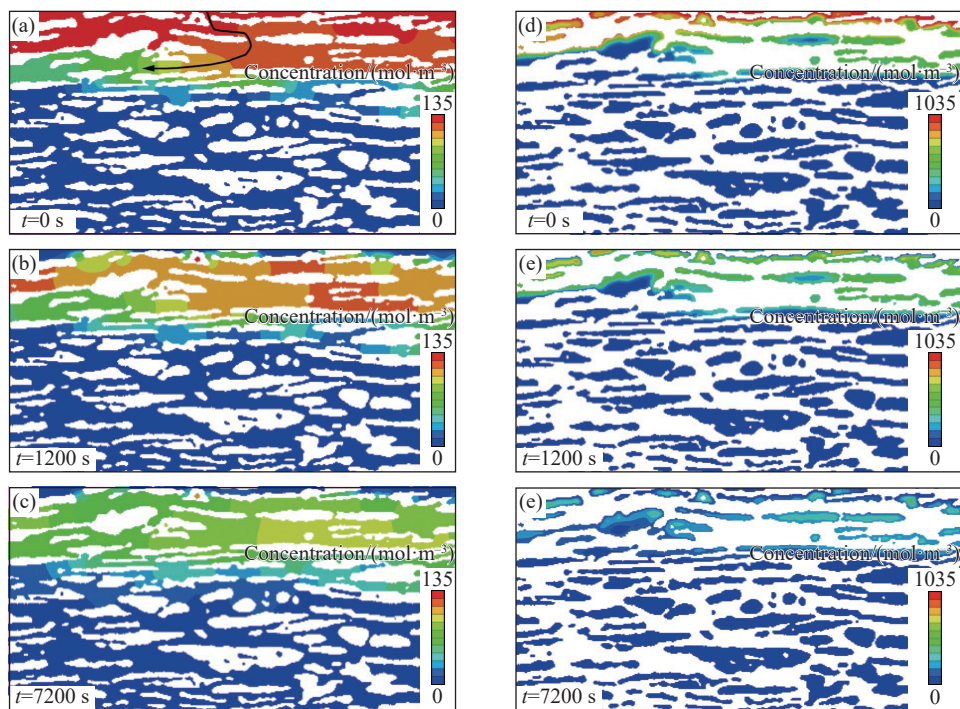


图10 双相不锈钢在不同氢释放时间下氢浓度的等高线。(a~c) 铁素体; (d~f) 奥氏体(顶部表面设置为充氢和解吸表面, 黑线表示根据浓度梯度的曲折扩散路径)^[30]。

Fig.10 Contour of hydrogen concentration at different hydrogen release times in duplex stainless steel: (a-c) ferrite; (d-f) austenite (The top surface is set as a hydrogenated and desorption surface, and the black line indicates the zigzagging diffusion path according to the concentration gradient)^[30]

研究了充电后铁素体和奥氏体中的氢同位素(氘)的分布. 图12(a)表明在低温下, 氘在奥氏体相中被捕获, 并且向铁素体的渗出和迁移相当缓慢, 而

图12(b)显示氘从奥氏体“储层”扩散到铁素体中, 图12(c)则表明当样品接近室温时样品中氘的逸散. 当温度升高时, 氘在微观结构中的分布变得

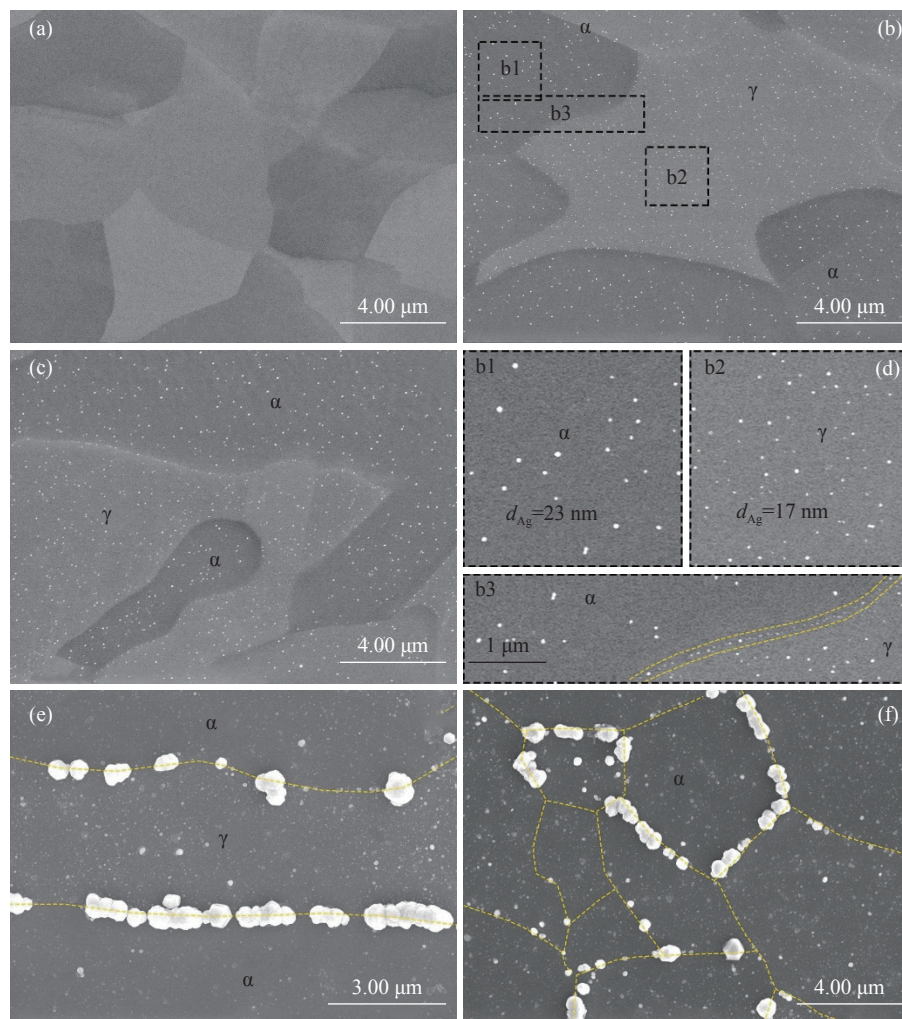


图 11 2205 双相不锈钢氢微印测试的 SEM 图。(a) 不充氢的参考样品; (b~c) 释放 20 min 和打印 40 min; (d) b1、b2 和 b3 的放大图; (e~f) 释放 120 min 和打印 120 min(黄色虚线表示相边界或晶界)^[30]

Fig.11 SEM images of 2205 duplex stainless steel after hydrogen microprinting: (a) nonhydrogenated reference sample; (b-c) 20 min release time and 40 min print time; (d) enlarged areas of b1, b2, and b3; (e-f) 120 min release time and 120 min print time (The yellow dashed lines are the phase or grain boundaries)^[30]

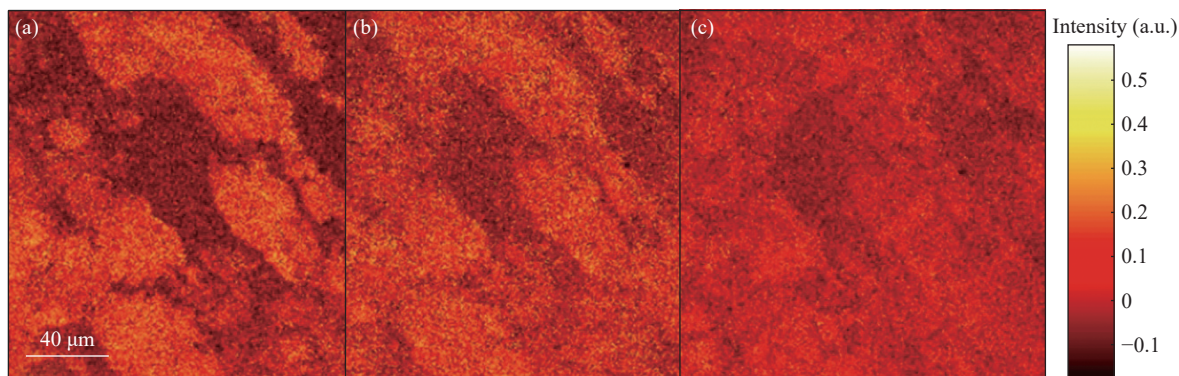


图 12 充氢 1 h 的双相不锈钢样品预热期间同一区域的 ToF-SIMS 图。(a) -96~-60 °C; (b) -58~-30 °C; (c) -29~-4 °C^[35]

Fig.12 ToFSIMS plot of the same area during the warm-up of duplex stainless steel samples charged for 1 h: (a) -96-60 °C; (b) -58-30 °C; (c) -29-4 °C^[35]

可见, 因为相之间的界面模糊. 此外, Sobol 等^[36] 将 ToF-SIMS 和 EBSD 相结合研究了充氢对 UNS S32101 不锈钢结构的影响, 将氢浓度和诱导的结构变化

联系起来.

结构表征法通常通过电子衍射的方式进行, 包括透射电镜和扫描电子显微镜(后者通过电子

背散射衍射), 通过微观组织的改变解释氢对双相不锈钢的影响. Pan 等^[2]利用 TEM 表征充氢后双相不锈钢微观结构的演变. Głowacka 等^[37]通过应用 SEM 和 EBSD 证实了氢对典型 2205 双相不锈钢中特定相微观结构的影响, 阐明了氢辅助诱导相变. 此外, 扫描开尔文探针 (SKP) 方法作为定量确定局部氢含量的替代方法受到关注, 原理是利用表面电位随着氢含量的增加而降低, 进而提供氢分布的信息.

6 总结与展望

(1) 双相不锈钢的氢损伤失效主要出现海水过阴极保护环境和含 H_2S 的酸性服役环境, 且两种环境均是由氢的引入导致开裂. 阴保场景是由于阴保电位过负发生阴极析氢反应, 氢原子进入材料内部造成; H_2S 环境是在自腐蚀状态下发生的, H_2S 的毒化作用抑制了氢气形成氢分子, 从而更多的质子氢 (H) 进入到基体. 阴保场景的开裂倾向于氢辅助开裂, 而 H_2S 环境下的开裂更倾向于氢鼓泡.

(2) 氢对双相不锈钢腐蚀性能的影响表现为氢改变双相不锈钢钝化膜成分, 降低钝化膜的稳定性和耐蚀性, 增加钝化膜的导电性. 对局部腐蚀的影响表现为氢可以增加钝化膜表面活性、促进点蚀、缝隙腐蚀和选择性腐蚀的发生. 对组织的影响表现为氢引发相变和导致两相位错密度急剧增加.

(3) ToF-SIMS、EBSD、SEM、APT、NT 及有限元法等多种现代分析手段相结合, 更容易理解临氢环境下的双相不锈钢氢扩散和分布.

(4) 氢失效的确切机制通常需要几种机制的组合来解释, 明确的氢脆机理目前还不完善, 争议较多. 大部分学者积极开展临氢环境下氢致开裂的理论计算, 这对抗氢致开裂双相不锈钢的设计有很大帮助.

目前, 双相不锈钢在油气工业下的氢损伤问题还有待研究, 理论机制仍不完善, 需要完善和发展新的模型, 才能更好地解释双相不锈钢在油气工业临氢环境下的开裂行为. 而且氢在双相不锈钢中的扩散路径有待进一步完善, 有限元和理论计算方法是未来研究的发展趋势. 现代分析技术和理论计算模拟的结合, 将会使双相不锈钢在油气工业的应用更加广泛.

参 考 文 献

[1] Song Y J, Huang S, Sheng J, et al. Improvement of hydrogen

embrittlement resistance of 2205 duplex stainless steel by laser peening. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48(49): 18930

- [2] Pan Y, Song L F, Liu Z Y, et al. Effect of hydrogen charging on SCC of 2205 duplex stainless steel with varying microstructures in simulated deep-sea environment. *Corros Sci*, 2022, 196: 110026
- [3] Taylor T S, Pendlington T, Bird R. Foinaven super duplex materials cracking investigation // *Proceedings of Offshore Technology Conference-OTC*. Houston, 1999: 3
- [4] Huizinga S, McLoughlin B, Hannah I M, et al. Failure of a subsea super duplex manifold hub by HISC and implications for design // *CORROSION* 2006. San Diego, 2006
- [5] Vucko F, Ringot G, Thierry D, et al. Fatigue behavior of super duplex stainless steel exposed in natural seawater under cathodic protection. *Front Mater*, 2022: 26
- [6] An W Z, Yao X C, Hu L H, et al. Hydrogen induced stress cracking susceptibility of 22Cr duplex stainless steel used in deep sea oil and gas facilities. *Corros Prot*, 2021, 42(7): 14
(安维峥, 姚星城, 胡丽华, 等. 深海油气设施用 22Cr 双相不锈钢的氢致应力开裂敏感性. *腐蚀与防护*, 2021, 42(7): 14)
- [7] Tong H S, Sun Y H, Su Y J, et al. Investigation on hydrogen-induced cracking behavior of 2205 duplex stainless steel used for marine structure. *J Chin Soc Corros Prot*, 2019, 39(2): 130
(童海生, 孙彦辉, 宿彦京, 等. 海工结构用 2205 双相不锈钢氢致开裂行为研究. *中国腐蚀与防护学报*, 2019, 39(2): 130)
- [8] Zhang F C. *First Principles Study on the Cracking Behavior of Duplex Stainless Steel Induced by H_2S* [Dissertation]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016
(张凤春. 双相不锈钢 H_2S 氢致开裂行为的第一性原理研究 [学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2016)
- [9] Tao P, Ye F, Liu H, et al. Dual-phase cohesive zone modelling and experimental validation for hydrogen-assisted cracking of 2205 duplex stainless steel. *Int J Press Vessels Pip*, 2021, 190: 104296
- [10] Françoise. ISO 15156-1: 2020(E) *Petroleum and Natural Gas Industries—Materials for Use in H_2S -containing Environments in Oil and Gas Production*. Switzerland: ISO/TC 67, 2020
- [11] Sofia H M, Viereckl A, Quadir Z, et al. Hydrogen-induced stress cracking of swaged super duplex stainless steel subsea components. *Corrosion*, 2019, 75(7): 824
- [12] Martin M L, Sofronis P. Hydrogen-induced cracking and blistering in steels: A review. *J Nat Gas Sci Eng*, 2022, 101: 104547
- [13] Yao J Z, MacDonald D D, Dong C F. Passive film on 2205 duplex stainless steel studied by photo-electrochemistry and ARXPS methods. *Corros Sci*, 2019, 146: 221
- [14] Guo L Q, Qin S X, Yang B J, et al. Effect of hydrogen on semiconductive properties of passive film on ferrite and austenite phases in a duplex stainless steel. *Sci Rep*, 2017, 7: 3317
- [15] Li G X, Du M, Wang J, et al. Effect of hydrogen on pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel under alternating dry/wet marine environment. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48(47): 17983
- [16] Guo Y E, Liang P, Shi Y H, et al. Effect of hydrogen on corrosion behavior of S32750 super duplex stainless steel. *Int J Electrochem*

- Sci*, 2018, 13(11): 10302
- [17] Jin Y, Lai Z G, Bi P, et al. Combining lithography and capillary techniques for local electrochemical property measurements. *Electrochem Commun*, 2018, 87: 53
- [18] Tohme E, Barnier V, Christien F, et al. SKPFM study of hydrogen in a two phase material. Experiments and modelling. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(33): 18597
- [19] Örnek C, Reccagni P, Kivisäkk U, et al. Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel - Towards understanding the effects of microstructure and strain. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(27): 12543
- [20] Yao J Z, Dong C F, Man C, et al. The electrochemical behavior and characteristic of passive film on 2205 duplex stainless steel under various hydrogen charging conditions. *Corrosion*, 2016, 72(1): 42
- [21] He P, Suo D H, Wu W B, et al. Effects of hydrogen on the crevice corrosion behaviors of duplex stainless steel 2205. *J Mater Res Technol*, 2022, 19: 101
- [22] Yao J Z, Li N, Grothe H, et al. Determination of the hydrogen effects on the passive film and the micro-structure at the surface of 2205 duplex stainless steel. *Appl Surf Sci*, 2021, 554: 149597
- [23] Guo L Q, Yang B J, Qin S X. Relationship between hydrogen-induced phase transformations and pitting nucleation sites in duplex stainless steel. *Int J Mater Res*, 2016, 107(2): 109
- [24] Luo H, Li Z M, Chen Y H, et al. Hydrogen effects on microstructural evolution and passive film characteristics of a duplex stainless steel. *Electrochem Commun*, 2017, 79: 28
- [25] Głowacka A, Woźniak M J, Świątnicki W A. AFM study of austeno-ferritic stainless steel microstructure after cathodic hydrogen charging. *J Alloys Compd*, 2005, 404: 595
- [26] Głowacka A, Świątnicki W A. Effect of hydrogen charging on the microstructure of duplex stainless steel. *J Alloys Compd*, 2003, 356-357: 701
- [27] Barnoush A, Zamanzade M, Vehoff H. Direct observation of hydrogen-enhanced plasticity in super duplex stainless steel by means of *in situ* electrochemical methods. *Scr Mater*, 2010, 62(5): 242
- [28] Okayasu M, Fujiwara T. Effects of microstructural characteristics on the hydrogen embrittlement characteristics of austenitic, ferritic, and γ - α duplex stainless steels. *Mater Sci Eng A*, 2021, 807: 140851
- [29] Tao P, Gong J M, Wang Y F, et al. Modeling of hydrogen diffusion in duplex stainless steel based on microstructure using finite element method. *Int J Press Vessels Pip*, 2020, 180: 104031
- [30] Wu W J, Zhang X W, Li W G, et al. Effect of hydrogen trapping on hydrogen permeation in a 2205 duplex stainless steel: Role of austenite-ferrite interface. *Corros Sci*, 2022, 202: 110332
- [31] Ghorani Z, Yousefi A, Itoh G. Hydrogen distribution in a duplex stainless steel investigated by means of hydrogen microprint technique. *ISIJ Int*, 2019, 59(10): 1901
- [32] Chen Y S, Lu H Z, Liang J T, et al. Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates. *Science*, 2020, 367(6474): 171
- [33] Fan Y H, Zhang B, Yi H L, et al. The role of reversed austenite in hydrogen embrittlement fracture of S41500 martensitic stainless steel. *Acta Mater*, 2017, 139: 188
- [34] Kardjilov N, Manke I, Hilger A, et al. Neutron imaging in materials science. *Mater Today*, 2011, 14(6): 248
- [35] Sobol O, Holzlechner G, Nolze G, et al. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) imaging of deuterium assisted cracking in a 2205 duplex stainless steel micro-structure. *Mater Sci Eng A*, 2016, 676: 271
- [36] Sobol O, Nolze G, Saliwan-Neumann R, et al. Novel approach to image hydrogen distribution and related phase transformation in duplex stainless steels at the sub-micron scale. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(39): 25114
- [37] Głowacka A, Woźniak M J, Nolze G, et al. Hydrogen induced phase transformations in austenitic-ferritic steel. *Solid State Phenom*, 2006, 112: 133