不同S含量X80管线钢氢渗透行为研究

文/牛　辉
中油国家石油天然气管材工程技术研究中心有限公司、宝鸡石油钢管有限责任公司

摘要：在高压氢气预充氢条件下，采用热解吸附能谱仪（TDS）测定了不同S含量X80管线钢中的氢含量；采用缺口圆棒慢拉伸试验和金相等方法研究了高含量S的X80管线钢不同氢分压条件下的氢脆敏感性。结果表明，在无预制裂纹且未进行加载应力条件下，三种S含量的X80管线钢扩散氢含量均在0.10×10⁻⁶以下；预制裂纹及加载应力可大幅提高试验钢中扩散氢含量。S含量为0.02%的X80试验钢在空气介质中的缺口慢拉伸断裂方式为韧性断裂；在0.6 MPa、1 MPa氢分压条件下的断面收缩率损失率分别为34.8%、75.2%，即在氢分压增加到1 MPa时发生了氢脆现象。

关键词：氢气输送；X80管线钢；S含量；气态充氢；氢脆敏感性；韧窝

与其他输送方式相比，管道输氢是实现氢气大规模、长距离运输的一种最佳方式[1~3]。当管线钢管输送含氢介质时，使输气管道面临氢脆失效风险[4-6]。研究人员对油气输送用管线钢的氢脆现象及适用性评价做了大量研究，文献[7]研究了充氢对X70管线钢力学行为的影响，结果表明充氢对X70管线钢的强度没有显著的影响，主要降低了材料的塑性，从而降低了材料的断裂延性和断裂强度；文献[8]研究了煤制气环境下X80管线钢在不同氢含量环境下的氢脆敏感性，发现当氢分压大于0.36 MPa时，X80管线钢的氢脆敏感性增加，断口表现出脆性断裂特征；文献[9]研究发现X100管线钢在电化学充氢条件下，氢致裂纹极易在氧化铝夹杂间扩展；文献[10]等研究发现随着阴极极化程度增加，X80管线钢中的可扩散氢浓度和氢陷阱数逐渐增加，氢致开裂敏感性增加。管线钢的氢渗透和氢脆现象及机理已有较多研究，但是多采用电化学方式，与管道输氢服役条件相差较大。对于气态充氢环境的条件下，含夹杂物X80高钢级管线钢氢渗透行为以及氢脆敏感性的相关研究报道较少。因此，本研究提高S含量，有意增加X80管线钢中的夹杂物数量，采用热解吸附能谱仪（TDS）测定不同氢分压下试验钢中的氢含量，通过缺口慢拉伸试验考察试验钢在不同氢分压环境中的氢脆敏感性。

试验方法

1. 试验材料

试验用X80管线钢的主要化学成分见表1中，成分1为高洁净度的低S含量X80管线钢主要成分。成分1、成分2为实验室试制的两种不同S含量X80级管线钢，通过增加化学成分中的S含量，使得钢中获得了较多夹杂物，如图1所示，MnS夹杂物呈条带状分布。

表1　试验用X80管线钢的主要化学成分　（%）

元素	C	Si	Mn	P	S	Ni+ Cr+ Mo+ Cu	Nb+V+ Ti
成分1	0.04	0.21	1.60	0.01	0.002	0.56	0.070
成分2	0.06	0.22	1.60	0.01	0.02	0.65	0.064
成分3	0.04	0.23	1.50	0.01	0.1	0.70	0.070

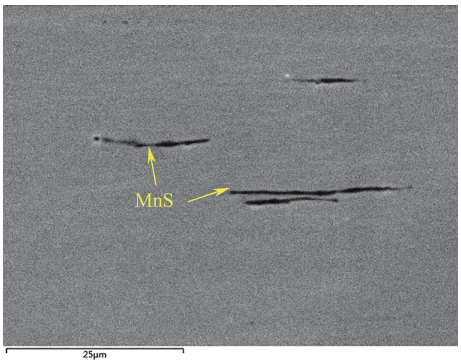


图1　高S含量X80试验钢中MnS夹杂物

2. 不同氢分压下X80管线钢氢渗透试验

在三种X80管线钢上取样加工成尺寸为68 mm×10 mm×2.8 mm的氢渗透试样，分别在不同氢分压环境下充氢3个月，充氢结束后采用热解吸附能谱仪（TDS）测定钢中氢含量，试验在0.5 h之内进行以避免试样中的氢溢出。

3. 不同氢分压下缺口慢拉伸试验

采用成分2的X80试验钢进行不同氢分压下的缺口慢拉伸试验。在试验X80钢上取样加工棒状拉伸试样，试样标距25.4 mm，标距段试样直径5 mm，棒状拉伸试样在标距中心位置加工缺口，得到缺口拉伸试样。缺口拉伸试样的缺口半径为0.09 mm，缺口处最小横截面直径为3 mm。试样示意图如图2所示。试验前试样预充氢4天，氢分压分别为0.6 MPa、1 MPa，之后在WDML-3-30KN型慢拉伸试验机上，分别在空气中和不同压力氢气中进行缺口慢拉伸试验，每组3个试样。试验标准参照GB/T 34542.2—2018《金属材料与氢环境相容性试验方法》。

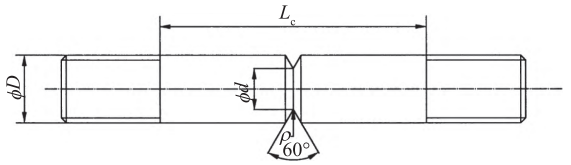


图2　慢拉伸缺口试样示意图

试验后对不同氢分压下缺口慢拉伸断口形貌进行观察，并计算试验钢断面收缩率及损失率，用断面收缩率的损失率表征试验钢的氢脆敏感性。

试验结果与分析

1. X80管线钢氢渗透试验结果

表2为三种成分X80管线钢在不同氢分压的氢渗透试验结果。从表2可以看出，随着氢分压和S含量的增加，X80管线钢中的可扩散氢含量呈增加趋势，但总体氢的渗透量很小，三种S含量的X80管线钢扩散氢含量均在0.10×10^{-6}以下。在无预制裂纹且未进行加载应力条件下，即使S含量高达0.1%，在6.4 MPa的高压氢环境中，X80管线钢中的可扩散氢含量也仅为$0.069\ 4\times10^{-6}$。

表2　不同氢分压下不同成分X80管线钢中氢含量

氢分压	成分1		成分2	成分3
	氢分压 1 MPa	氢分压 2 MPa	氢分压 6.4 MPa	氢分压 6.4 MPa
可扩散氢含量 $\times10^{-6}$	0.027 3	0.024 2	0.062 2	0.069 4
总体氢含量 $\times10^{-6}$	0.051 7	0.136 3	0.158 6	0.191 2

由于实际在役管道上可能存在缺陷，为模拟实际服役环境，在成分2的X80管线钢试样上预制长度为10 mm的裂纹，并加载355 MPa的应力，在不同氢分压条件下充氢7天后测得氢含量，具体见表3，可以看出加载应力和预制裂纹大幅增加了氢环境中试验钢的可扩散氢含量。

表3　不同氢分压下预制缺陷X80管线钢中氢含量

氢分压	0.36 MPa	1 MPa
可扩散氢含量/$\times10^{-6}$	1.073	1.222
总体氢含量/$\times10^{-6}$	1.570	1.551

2. X80管线钢缺口试样慢拉伸试验结果分析

表4给出了成分2的X80试验钢在不同氢分压下慢拉伸缺口试样的抗拉强度、断面收缩率平均值的变化情况。由表4可知，对于含S较高的X80，随着氢分压增加，强度和断面收缩率的损失率均增加，但整体强度损失不大，断面收缩率损失明显。氢分压到1 MPa时，该X80管线钢断面收缩率的损失率显著增加到75.2%，发生了氢脆现象。

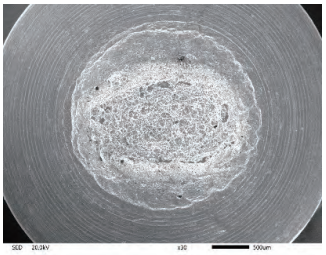
表4　慢拉伸缺口试样的强度、断面收缩率

氢分压	类别	抗拉强度/MPa	断面收缩率（%）
0（空气）	平均值	1 110	59.6
0.6 MPa	平均值	1 070	38.9
	损失率（%）	3.6	34.8
1 MPa	平均值	925	14.8
	损失率（%）	16.7	75.2

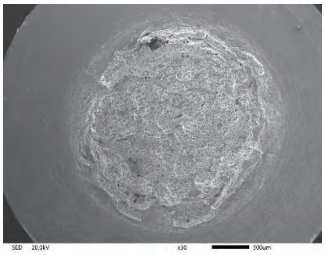
3. X80管线钢缺口慢拉伸断口分析

图3为成分2的X80试验钢在不同氢分压环境下

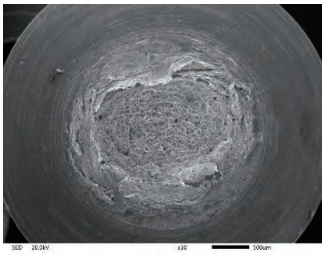
缺口慢拉伸试样的断口形貌，可以看出本试验中含有较高含量S的X80管线钢在空气下整体断裂方式仍为韧性断裂；在0.6 MPa氢气中，该试验钢断口边缘呈准解理断裂特征，其余部分仍为韧性断裂，此时强度损失很少，断面收缩率的损失率为34.8%；当氢分压增加到1 MPa时，该试验钢断口边缘部分准解理断裂区域明进一步增加，且出现很明显的二次裂纹，此时断面收缩率的损失率达到了75.2%，强度损失16.7%，即发生了氢脆现象。



（a）空气



（b）氢分压0.6 MPa



（c）氢分压1 MPa

图3　X80管线钢慢拉伸缺口试样在不同氢分压环境中的断口形貌

本试验中试样在空气介质中慢拉伸时，其断口边缘区域没有观察到环向裂纹，而试样充氢后，在不同氢分压条件下的慢拉伸断口边缘均发现了微裂纹和二次裂纹。由于本试验用X80含有较高的S，基体中形成较多的条带状MnS夹杂，由于MnS与基体的弹性模量不同，切应力作用下会在条带状MnS的锐角边缘形成微裂纹，因此本试验中夹杂物促进了X80管线钢发生氢脆现象。

结束语

1）在无预制裂纹且未进行加载应力条件下，三种S含量的X80管线钢扩散氢含量均在0.10×10^{-6}以下；预制裂纹及加载应力可大幅提高试验钢中扩散氢含量。

2）含S量为0.02%的X80试验钢缺口慢拉伸试样在0.6 MPa、1 MPa不同氢分压条件下断面收缩率的损失率分别为34.8%、75.2%，强度损失分别为3.6%、16.7%。

3）本试验中，含S量为0.02%的X80试验钢在空气介质中的缺口慢拉伸断裂方式仍然为韧性断裂，在氢分压增加到1 MPa的氢气环境中发生了较为明显的氢脆。

参考文献

[1] 杨静，王晓霖，等．氢气长距离管输技术现状与探讨[J]．压力容器．2021，38(2)：80-86．

[2] 赵德辉，徐庆虎，崔德春，等．管线钢在含氢气的煤制天然气中服役安全性评估[J]．工程科学学报，2016，38(7)：952-957．

[3] HAESELDONCKX D，D’Haeseleer W．The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure[J]．International Journal of Hydrogen Energy，2007(10)．

[4] HARDIE D，CHARLES E，LOPEZ A．Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels [J]．Corrossion Science，2006，48(12)：4378-4385．

[5] 王毅辉，李勇，蒋蓉．中国石油西南油气田公司管道完整性管理研究与实践 [J]．天然气工业，2013，33(3)：78-83．

[6] BRIOTTET L，BATISSE R，DE DINECHIN G D，et al．Recommendations on X80 steel for the design of hydrogen gas transmission pipelines [J]．Int J Hydrogen Energy，2012，37(11)：9423-9430．

[7] 赵靳，王荣．X70管线钢电化学充氢后的力学行为研究 [J]．中国腐蚀与防护学报，2004，24(5)：293-296．

[8] 史昊，邢云颖，王修云．煤制气环境中氢含量对X80管线钢氢脆敏感性的影响规律[J]．腐蚀

（下转第94页）

43(42)：19691-19703.
[7] JENSSEN D，BERGER O，KREWER U. Improved PEM fuel cell system operation with cascaded stack and ejector-based recirculation[J]. Applied Energy，2017，195：324-333.
[8] 杜微微．燃料电池客车动力系统的改进研究[D]．吉林：吉林大学，2016.
[9] 陈秋霖．可调式燃料电池引射器的性能计算分析与结构优化设计[D]．济南：山东大学，2021.
[10] BRUNNER D A，MARCKS S，BAJPAI M，et al. Design and characterization of an electronically controlled variable flow rate ejector for fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy，2012，37(5)：4457-4466.
[11] 刘展睿．燃料电池阳极引射器的数值模拟与蜗壳式设计[D]．天津：天津大学，2019.
[12] TASHTOUSH B M，AL-NIMR M A，KHASAWNEH M A. Investigation of the use of nano-refrigerants to enhance the performance of an ejector refrigeration system[J]. Applied Energy，2017，206：1446-1463.
[13] ZHOU M，WANG X，YU J. Theoretical study on a novel dual-nozzle ejector enhanced refrigeration cycle for household refrigerator-freezers[J]. Energy Conversion and Management，2013，73：278-284.
[14] WANG X，WANG L，SONG Y，et al. Optimal design of two-stage ejector for subzero refrigeration system on fishing vessel[J]. Applied Thermal Engineering，2021，187：116565.
[15] DONG J，LI S，MENG R，et al. Research on Cavitation Characteristics of Two-Throat Nozzle Submerged Jet[J]. Applied Sciences，2022，12(2)：536.
[16] 白世杰．质子交换膜燃料电池压力降及氢气利用率研究[D]．北京：北京建筑大学，2020.
[17] C Guangming，X Xiaoxiao，Shuang L，et al. An experimental and theoretical study of a CO_2 ejector[J]. International Journal of Refrigeration，2010，33(5)：915-921.
[18] JIA F T，YANG D Z，XIE J. Numerical investigation on the effect of second throat diameter on two-throat nozzle ejector[J]. Journal of Physics. Conference Series，2021，2047(1)：12020.
[19] JIA F，YANG D，XIE J. Numerical Investigation on the performance of Two-Throat Nozzle Ejectors with Different Mixing Chamber Structural Parameters[J]. Energies. 2021，14(21)：6900.

（上接第66页）

与防护，2018，39(5)：336-339.
[9] JIN T，CHENG Y. In situ characterization by localized electrochemical impedance spectroscopy of the electrochemical activity of microscopic inclusions in an X100 steel [J]. Corrossion Science，2011，53(2)：850-853.
[10] 陈旭，何川，张威，等，阴极极化条件下X80钢及其焊缝的氢渗透行为 [J]. 科技导报，2013，31(30)：28-33.
[11] ZHAO W，ZHANG T，ZHAO Y，et al. Hydrogen permeation and embrittlement susceptibility of X80 welded joint under high-pressure coal gas environment[J]. Corrosion Science，2016，111(10)：84-97.
[12] XUE H B，CHENG Y F. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking[J]. Corrosion Science，2011，53(4)：1201-1208.
[13] LUU W C，WU J K. Effects of sulfide inclusion on hydrogen transport in steels[J]. Materials Letters，1995，24(1-3)：175-179.
[14] YAMAMOTO K，YAMAMURA H，SUWA Y. Behavior of non-metallic inclusions in steel during hot deformation and the effects of deformed inclusions on local ductility[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan，2011，51(12)：1987-1994.