

电化学充氢对 X80 钢在土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响

张云霞¹ 王誉霖² 梁禹财¹

1 辽宁石油化工大学理学院 辽宁抚顺 113001

2 辽宁石油化工大学机械工程学院 辽宁抚顺 113001

摘要: X80 钢是输送石油和天然气的有效方式, 阴极保护是降低管线钢发生腐蚀风险的一种可靠途径。阴极保护电位过负或酸性土壤容易产生氢, 导致氢有可能进入管线钢内部, 增加管线钢安全风险隐患, 因此, 研究氢对 X80 钢腐蚀行为的影响是必要的。本文通过动电位极化、电化学阻抗等方法, 考察了充氢电流密度对 X80 钢母材及焊缝在抚顺土壤模拟溶液中的腐蚀行为。结果表明: 随着充氢电流密度的逐渐增大, X80 钢的腐蚀速率逐渐增大, 且焊缝的腐蚀管线高于母材的腐蚀速率。

关键词: X80 钢; 氢; 耐腐蚀性

管道是大规模输送石油和天然气最经济最便捷的方式之一^[1], 截至 2021 年底我国境内建成长输油气管道里程累计 15 万千米, 其中天然气管道里程约 8.9 万千米^[2]。目前, 我国油气管道建设正朝着高输量、网络化方向发展, 加大管道直径、提高输送压力仍然是长输管道工程的发展趋势, 目前在建的中俄东线管道工程的最大直径为 1422 mm, 设计使用压力最高可达 12 MPa, 设计年输量可达 380 亿立方米^[3]。

管线钢在长期使用过程中面临着许多风险与挑战, 氢就是影响高强管线钢的一个因素。Mohtadi-Bonab 等^[4]对不受力和受恒力/疲劳力下的 X60 钢充氢, 发现不受力下的试样无氢致裂纹, 而受力下的试样中发现有氢致裂纹, 且裂纹周围塑性变形程度较大。Zhang 等^[5]通过拉伸试验和断口分析, 系统研究了电化学充氢条件对管线钢氢脆行为的影响。

长输管线由于沿途经历的土壤类型多样, 土壤与管线钢作用过程中可能产生的氢也必然会影响到管线钢的安全性。因此, 本文以 X80 钢为研究对象, 对其进行充氢后, 借助极化曲线、电化学阻抗等测试方法, 考察了氢对 X80 钢母材和焊缝在辽宁抚顺土壤模拟溶液中的腐蚀行为, 以为其应用和防护提供参考依据。

1 实验方法

1.1 实验材料

X80 钢母材和焊缝为实验材料, 其化学成分见表 1。

表 1 X80 钢母材及焊缝化学成分 (质量分数, %)

元素	C	Si	Mn	P	S
母材	0.044	0.19	1.83	0.011	0.002
焊缝	0.120	0.21	1.57	0.013	0.003
元素	Mo	Ni	Cr	Cu	Fe
母材	0.09	0.23	0.025	0.13	余量
焊缝	0.03	0.06	0.031	0.08	余量

1.2 电化学试样的制备

将 X80 钢母材及焊缝制成 10 mm × 10 mm × 4 mm 的正方形试样, 将铜导线焊接在试样背面, 用环氧树脂将其封装在聚四氟乙烯中。试样用 60#~1000# 砂纸逐级打磨后用乙醇擦洗, 并用去离子水冲洗烘干后备用。

将 X80 钢母材及焊缝试样作为阴极, 铂片作为阳极, 1 mol · L⁻¹ NaOH + 1 g · L⁻¹ 硫脲 (去除氧气) 的溶液为电解液, 通过 PS-305D 型恒电位/恒电流仪进行充氢。为研究 X80 钢及其焊缝的耐蚀性, 在以下条件下对电化学试样进行充氢: 充氢电流密度分别 5 mA · cm⁻²、10 mA · cm⁻²、15 mA · cm⁻², 充氢时间为 5 分钟。

根据抚顺地区土壤配置模拟溶液, 其主要成分见表 2。

表 2 抚顺土壤模拟溶液的组成成分 (mg · L⁻¹)

成分	NaHCO ₃	KNO ₃	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂ · 6H ₂ O
含量	160.25	32.32	253.53	41.19

1.3 电化学曲线测试

采用 PARSTAT 2273 电化学工作站进行电化学测试。X80 钢及其焊缝为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 石墨为辅助电极。

实验时先将试样在 -1.3V 的工作电位下极化 3 分钟，然后稳定 1 小时，使电极表面达到稳定状态，然后以 $0.5\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率测定极化曲线。

电化学阻抗曲线测试频率范围为 $105\text{ Hz}-10^{-2}\text{ Hz}$ ，扰动电压为 10 mV 。利用 ZSimpWin 软件对阻抗曲线测试结果进行电化学参数拟合。

所有实验均在常温下进行测试。

2 实验结果与讨论

2.1 不同充氢电流密度下的极化曲线

将 X80 钢母材及焊缝在不同电流密度下进行充氢，然后在土壤模拟溶液中进行电化学极化曲线测试，图 1 为测试后的极化曲线。可以看出，X80 钢母材及焊缝在抚顺土壤中的阳极极化曲线均呈现出活性溶解状态，阳极曲线上没有出现钝化区，表明材料表面没有发生钝化。随着充氢电流密度的增大，X80 钢母材和焊缝的腐蚀电流密度也随之增大。

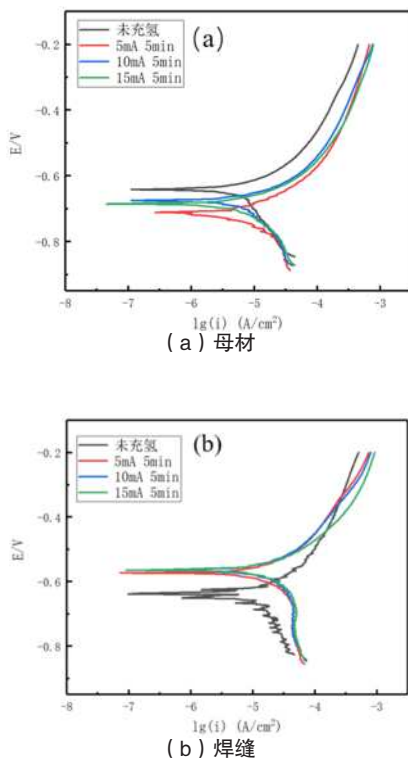


图 1 不同充氢电流密度下 X80 钢母材及焊缝在抚顺土壤模拟溶液中的极化曲线

对图 2 中的极化曲线进行电化学参数的数值拟合，图 3 为腐蚀电流密度 I_{corr} 与充氢电流密度之间的关系曲线。可以看出，无论对于 X80 钢母材还是焊缝，随着充氢电流密

度的增大，腐蚀电流密度均呈现出增大的趋势。同时，在相同的充氢电流密度下，X80 钢焊缝的腐蚀电流密度高于母材的腐蚀电流密度，这表明焊缝的腐蚀速率高于母材。

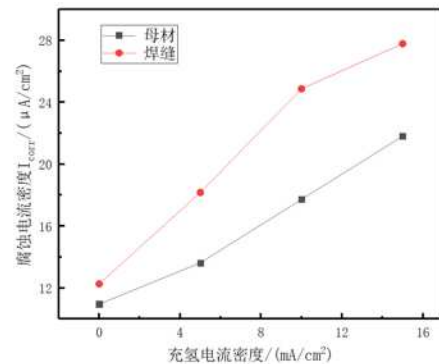


图 2 腐蚀电流密度与充氢电流密度的关系曲线

2.2 不同充氢电流密度下的电化学阻抗曲线

图 3 为 X80 钢在不同充氢电流密度下的 Nyquist 图。可以看出，阻抗曲线显示为典型的半圆型容抗弧，表明该腐蚀过程由电化学极化过程控制。随着充氢电流密度的增大，容抗弧的半径逐渐呈现减小趋势，表明电化学腐蚀反应阻力随之减小，腐蚀速率随之增大。

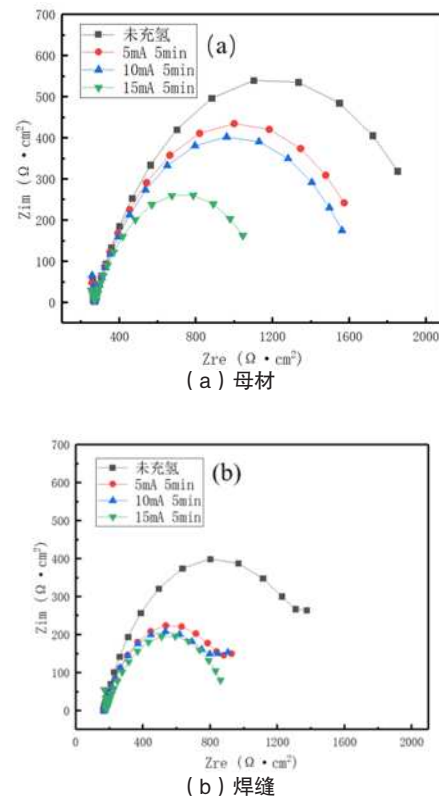


图 3 不同充氢电流密度下 X80 钢及焊缝的 Nyquist 图

使用 ZSimpWin 软件对 EIS 测试结果进行电化学参数数

值拟合, 等效电路图见图4。其中, R_s 为溶液电阻, R_t 为电荷转移电阻, R_f 为产物膜电阻, 极化电阻 $R_p=R_f+R_t$ 。腐蚀速度与极化电阻密切相关, 较高的极化电阻意味着较低的腐蚀速率。

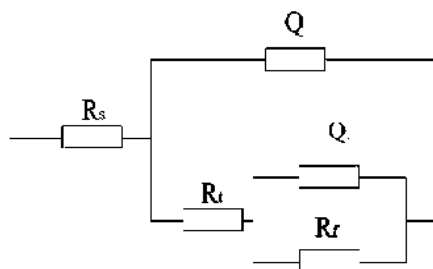


图4 电化学阻抗曲线的等效电路

充氢电流密度和极化电阻之间 R_p 的关系曲线如图5所示。可以看出, 随着充氢电流密度增大, R_p 呈现减小趋势, 表明流经电极的电流密度随着充氢电流密度的增大而增大, X80 钢母材和焊缝在抚顺土壤模拟溶液中的腐蚀速率也随之增大, 且两者表现出相同的变化趋势。

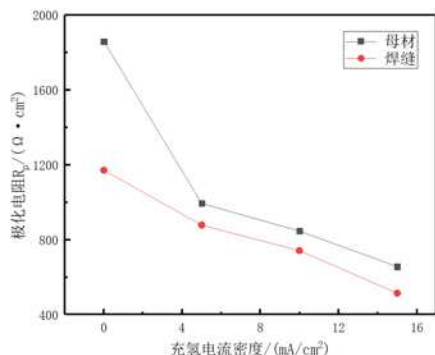


图5 充氢电流密度与极化电阻 R_p 的关系曲线

3 结果分析

金属材料在使用过程中, 在含有氢的环境下, 经常会有氢进入到材料中。在一般情况下, 进入材料中的氢会对影响到材料的抗腐蚀性能^[6]。进入钢中氢的危害取决于氢在钢中的扩散行为, 它不仅与钢的组织状态有关, 也和材料表面氢浓度有关^[7]。

从极化曲线测试的数据可以看出, 充氢状态下, X80 钢母材和焊缝表面均没有形成钝化膜, 试样电极表面处于活化态, 试样的自腐蚀电流密度呈增大趋势, 这表明充氢状态下, 由于氢的注入, 其附近的晶格会出现弹性畸变, 产生应力能的增加, 从而使得在空隙或氢陷阱中的反应活性增大, 阳极溶解速度增加, 且随着充氢密度的增大, 试样阳极电流密度

随之增大, 腐蚀后的试样表面缺陷也越多。

X80 钢表面并非平整表面, 存在着平台、台阶、扭折等表面结构, 也存在着一定的肖脱基空位、位错等表面缺陷, 结构表面的不均匀使金属表面产生力场, 尤其是表面缺陷如空位、位错是极强的吸附活性区域^[8]。在诸如应力等因素的作用下, 这些表面结构会发生一定程度的畸变与增殖, 导致金属表面不均匀性加剧, 造成表面氢陷阱效应增强, 表面能提升, 导致金属表面的吸附能力和吸附量均大大提升, 更多的吸附氢原子在金属表面并发生富集, 更多的氢进入到金属内部^[9], 增强了 X80 钢的活性, 腐蚀速度因此而增大。管线钢焊缝内的缺陷更多, 吸附能力更强, 导致腐蚀速率比母材更大。

4 结论

(1) 充氢后的 X80 钢母材和焊缝在抚顺土壤模拟溶液中的阳极曲线未出现钝化区, 表现为电化学极化控制。

(2) 随着充氢电流密度的增大, X80 钢母材和焊缝在抚顺土壤模拟溶液中的腐蚀电流密度呈增大趋势, 腐蚀速率也因此而增大。

(3) 在相同的充氢条件下, 因 X80 钢焊缝组织与母材不同, 且前者缺陷相对较多, 造成焊缝比母材表现出更大的腐蚀趋势, 腐蚀速率也高于母材。

参考文献:

- [1] 刘阳, 刘峻峰, 张斌, 等. 我国长输天然气用管线钢的发展现状与趋势 [J]. 材料热处理学报, 2024, 45 (3): 98-112.
- [2] 高鹏, 高振宇, 刘广仁, 等. 2020 年中国油气管道建设新进展 [J]. 国际石油经济, 2021, 29 (3): 53-60.
- [3] 冯耀荣, 吉玲康, 李为卫, 等. 中国 X80 钢和钢管研发应用进展及展望 [J]. 油气储运, 2020, 39 (6): 612-622.
- [4] MOHTADI-BONAB M A, ESKANDARI M, RAHMAN KMM, et al. An extensive study of hydrogen-induced cracking susceptibility in an API X60 sour service pipeline steel [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41: 4185-4197.
- [5] ZHANG P, M LALEH, ANTHONY E, et al. A systematic study on the influence of electrochemical charging conditions on the hydrogen embrittlement behavior of a pipeline steel [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48 (43): 16501-16516.

- [6] 闫茂成, 翁永基, 王俭秋, 等. 研究电化学充氢过程中 X70 钢氢吸收的新方法 [J]. 材料研究学报, 2007, 21 (4): 343-347
- [7] 王荣. 氢对 X70 管线钢预裂纹试样断裂性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28 (2): 81-85.
- [8] 袁玮. 海洋服役环境对 X80 钢腐蚀电化学及阴极保护下氢脆行为的影响 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.
- [9] LI Y, PEI Z B, ZAMAN B et al. Effects of plastic deformations on the electrochemical and stress corrosion cracking behaviors of TC2 titanium alloy in simulated seawater[J]. Materials Research Express, 2018, 5: 116516.

作者简介:

张云霞 (1977-), 女, 助理研究员, 硕士。

基金项目:

2021 年辽宁省教育厅基本科研项目 (LJKZ0388);
2023 年辽宁省大学生创新创业训练计划项目
(S202310148004)