

模拟煤制气环境下 X80 管线钢及 HAZ 的氢脆敏感性

张体明, 王勇, 赵卫民, 吴倩
(中国石油大学(华东) 机电工程学院, 青岛 266580)

摘要: 煤制气中含有一定量的氢气, 氢致失效成为输送管线的潜在问题, HAZ 的存在增加了氢脆失效的敏感性。选用 X80 钢, 通过焊接热模拟制备了 HAZ 试样。采用高压煤制气环境下的拉伸试验对比研究了 X80 钢及 HAZ 各区的氢脆敏感性。结果表明, 经模拟煤制气环境充氢后, X80 钢及 HAZ 各区的性能均稍有降低, 氢对材料的性能有一定影响。粗晶区的氢脆敏感性最高, 结合金相和电子背散射衍射分析发现, 主要是由于粗晶区在高温作用下发生晶粒长大, 致使大角度晶界减少, 氢的扩散速率及其在裂纹尖端的富集程度增加, 止裂性能变差, 断口呈明显的脆性断裂特征。

关键词: 煤制气; X80 管线钢; 热影响区; 氢脆

中图分类号: TE 88, TG 457.11 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2015)09-0043-04

0 序言

煤制气属于新兴行业, 由内陆生产出来的煤制气如何安全运输到遥远的沿海目的地是煤制气行业可持续发展所面临的重要问题。综合考虑各种运输方式的效率和经济性, 高强度管线无疑是首选的运输方式^[1]。据悉, 以“新粤浙”煤制气项目为代表的输送管道拟采用 X80 高钢级管线钢, 输送压力高达 12 MPa 的煤制气中含有一定量的氢气, 而氢气的存在可能会导致管线钢的脆化。对于高压含氢环境下高钢级管线钢的氢脆敏感性研究, 国内基本处于空白, 仅从国外发现相关报道^[2], 但研究对象仅限于管线钢基体。由于长输管线通常采用焊接的方法制造, 焊接热作用会导致焊接接头 HAZ 出现严重的组织不均匀性^[3,4], 增添了管线钢氢脆失效的可能性和复杂性。随着煤制气行业的快速蓬勃发展, 开展高钢级管线钢及其接头 HAZ 的氢脆敏感性研究工作显得尤为必要。

文中选用 X80 高钢级管线钢, 采用焊接热模拟技术制备焊接接头 HAZ 各区的试样, 通过高压煤制气环境下的拉伸试验结果, 结合光学显微镜(OM)和电子背散射衍射(EBSD)等手段进行焊接热作用所致 X80 钢组织结构变化分析, 对比研究了管线钢基体及 HAZ 各区的氢脆敏感性, 并对焊接热循环影响管线钢氢脆失效的机理进行了分析。

1 试验方法

试验材料选用国产的 X80 双丝螺旋埋弧焊管, 基体的化学成分(质量分数, %)为:C 0.06, Si 0.27, Mn 1.81, S 0.002, P 0.011, Ni 0.30, Mo 0.31, Cu 0.28, Nb 0.07, Cr 0.02, Ti 0.015, 铁余量。试验介质采用总压力为 12 MPa 的模拟煤制气, 其成分为:H₂ 0.24 MPa, CO₂ 0.20 MPa, 其余为氮气, 试验温度为(40±1)℃。

沿管线钢的轧制方向截取试样, 依据焊接制管时测得的 HAZ 热循环参数, 采用 Gleeble 3500 热模拟试验机分别制备 X80 管线焊接接头 HAZ 的粗晶区(CGHAZ)、细晶区(FGHAZ)和部分相变区(ICHAZ)的试样。具体工艺为, 以 150 ℃/s 的加热速率分别升至峰值温度 1350, 950 和 800 ℃, 分别对应实际管线接头 HAZ 的 CGHAZ, FGHAZ 和 ICHAZ, 随后以 $t_{8/5}$ 为 15 s 的冷却时间进行冷却。

将 X80 钢基体和 HAZ 热模拟试样加工成如图 1 所示尺寸试样, 试验参照美国标准 ASTM G142—98《测定金属在氢气中(包括高压、高温或高压高温条件下)脆性敏感度的标准试验方法》执行, 试验设备为 CORTEST/LF-100-M 拉伸试验机。将试样打磨和丙酮超声清洗后装夹在拉伸台上, 并严格密封于高压釜中。采用 1 MPa 的氮气将反应釜吹扫 3 次, 随后向釜内通入 12 MPa 的模拟煤制气, 进行拉伸试样的预充氢处理, 时间依据氢扩散模拟计算结果确定。至规定暴露时间后, 以 0.02 mm/s 拉伸速率进行拉伸, 直至试样断裂, 并以氮气中的拉伸试

验作为对比试验。拉伸试验结束后,及时进行断口分析,并进行性能参数的计算,如变形量、断面收缩率和氢脆系数等。对比评价高压煤制气环境下X80钢及HAZ各区的氢脆敏感性大小。

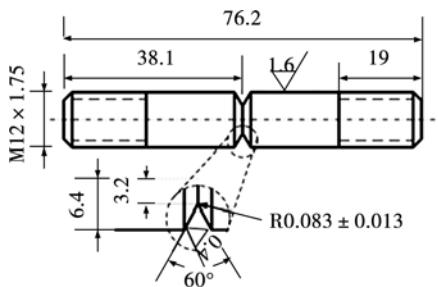


图1 缺口拉伸试样(mm)

Fig. 1 Schematic of notch tensile specimen

为揭示焊接热作用所致组织结构变化进而影响氢脆敏感性的机理,文中对X80钢及HAZ各区的组织结构进行了分析。其中,光学金相分析采用Leica DM2500M扫描共聚焦显微镜。大角度晶界、M-A组元含量及分布特征在ZEISS SUPRA55扫描电镜中的3D背散射电子取向成像系统上进行。

2 结果与分析

2.1 试样充氢过程模拟

为了保证试样内部的氢浓度达到饱和状态,需要确定合理的预充氢时间。通过氢渗透试验确定氢在X80钢中的扩散系数为 $3.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。随后,采用Matlab软件中的PDE模块对氢扩散过程进行模拟计算。图2为X80钢暴露10 h时试样截面各位置氢浓度C与饱和边界氢浓度 C_0 的比值。对于圆柱环形缺口试样而言,圆心为氢浓度最后达到饱和

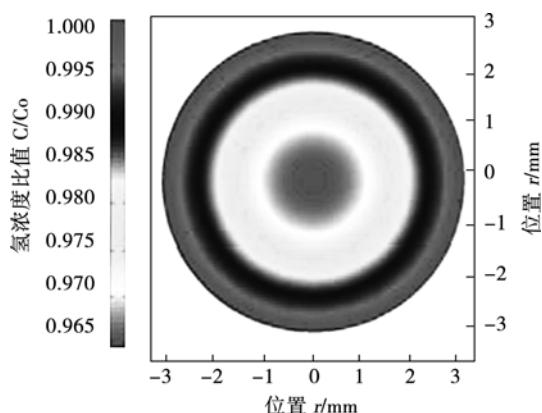


图2 X80钢中的氢浓度分布(10 h)

Fig. 2 Hydrogen distribution in X80 steel (10 h)

状态的位置。观察发现,此时试样心部的氢浓度已接近最终的饱和氢浓度。通过不同暴露时间后氢浓度分布计算结果确定,预充氢24 h即可保证X80钢试样心部的氢浓度不再变化。相比HAZ而言,X80钢基体具有最低的氢扩散系数(另文阐述),因此24 h的预充氢时间同样可以保证HAZ各区达到饱和氢浓度的要求。

2.2 拉伸试验结果

图3为X80钢于12 MPa模拟煤制气环境暴露24 h后测得的应力-变形曲线,对比试样的测试环境为同等压力的氮气。可以看出,在弹性变形阶段,两种测试环境下X80钢的应力-变形曲线基本重合。相比而言,煤制气环境下的X80钢率先达到塑性变形状态,变形能力稍有下降。

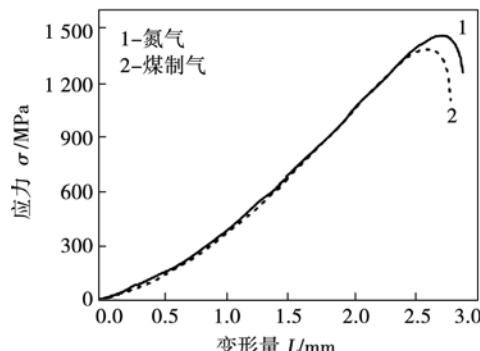


图3 X80钢在不同环境下的应力-变形曲线

Fig. 3 Stress-deformation curves of X80 steel in different test environments

HAZ各区在煤制气和氮气两种试验环境下的拉伸曲线变化规律与X80钢的相似,将试样断后变形量和断面收缩率见表1。受焊接热作用的影响,HAZ各区的变形量和断面收缩率较X80钢的均有所降低,其中以CGHAZ最差。经煤制气环境暴露后,X80钢及HAZ的变形量和断面收缩率均有下降,说明煤制气环境中的氢对材料的性能产生了一定程度的影响。目前,多采用氢脆系数 F_H ,即断面收缩率损失的百分比来评价材料在临氢服役环境下的氢脆敏感性^[5]。据此,计算得到了X80钢及HAZ各区的氢脆系数列于表1。对于X80钢基体、ICHAZ和FGHAZ而言,其氢脆系数均小于25%,视为安全区,即不会发生氢脆失效;而对于CGHAZ,28.57%的氢脆系数介于25%~35%之间,说明其存在氢脆失效的危险。

为了进一步考察煤制气环境对管线钢断裂机理的影响,进行了拉伸试样的断口分析。图4为X80钢和HAZ各区在氮气和煤制气中的断口形貌。可以看出,同氮气环境中的相比,煤制气环境并未使X80

表1 X80钢及HAZ的力学性能参数

Table 1 Mechanical properties of X80 steel and HAZ

参数	环境	X80	ICHAZ	FGHAZ	CGHAZ
变形量	空气	2.88	2.85	2.85	2.55
$\Delta L/mm$	煤制气	2.78	2.74	2.71	2.45
断面收缩率	空气	41.2	41.2	40.2	26.6
$\Psi(%)$	煤制气	37.1	36.0	33.3	19.0
氢脆系数 $F_H(%)$		9.95	12.62	17.16	28.57

钢、ICHAZ 和 FGHAZ 的断口形貌发生明显变化, 均呈典型的韧窝断裂特征。与母材区相比, ICHAZ 和 FGHAZ 的韧窝稍有变浅, 进一步说明焊接热作用使该区的性能恶化, 塑性变形能力降低。对于 CGHAZ, 在未充氢时断口中已经出现了明显的脆性断裂信息, 如河流花样、扇形花样、解理台阶等。经煤制气

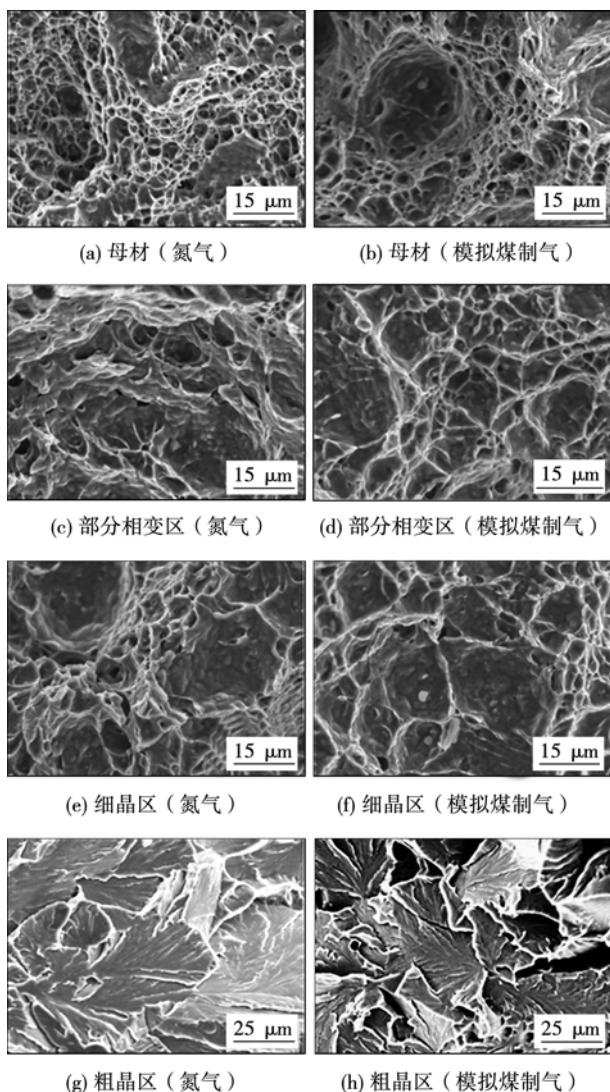


图4 煤制气环境下X80钢及HAZ各区的断口形貌

Fig. 4 Fracture morphology of X80 steel and different sub-regions of HAZ in coal gas environment

暴露充氢后, 断口中还出现了大量的二次裂纹, 使本身就存在脆性断裂特征的CGHAZ进一步恶化。

2.3 焊接热循环影响氢脆敏感性的作用机理

试验结果可知, 煤制气环境并未使X80钢及HAZ各区的断口特征发生显著变化, 仅有变形量和断面收缩率存在不同程度降低。Moro等人^[6]认为, 临氢环境下管线钢变形量的降低极有可能意味着氢的作用开始显现或氢脆发生的开始。通过氢脆系数的计算结果发现, HAZ各区的氢脆敏感性呈现出了随峰值温度升高而增加的现象, CGHAZ的氢脆敏感性最高。为揭示焊接热过程影响X80钢氢脆失效敏感性差异的机理, 进行相应组织结构分析。图5为X80钢及HAZ各区的金相组织形貌, 图6为相应各区的大角度晶界(黑线)和残余奥氏体分布。

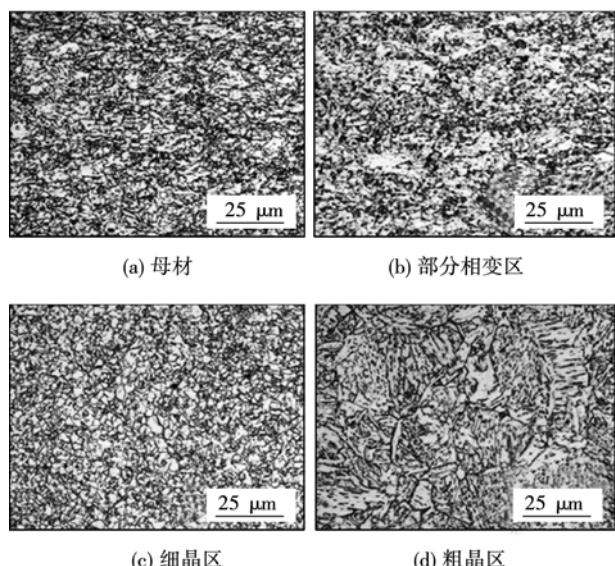


图5 X80钢及HAZ各区的OM图像

Fig. 5 OM of X80 steel and different sub-regions of HAZ

X80钢的显微组织以针状铁素体为主, 并含有少量的块状铁素体。由于X80钢为低碳微合金型控轧控冷钢, 晶粒十分细小, 具有较高密度的大角度晶界, 能够有效减小氢在钢中的扩散速率, 降低裂纹扩展过程中裂纹尖端的氢富集程度, 材料的塑韧性损失极小, 因而X80钢的氢脆系数较低。此外, 由于X80钢中的残余奥氏体仅占0.198%, 且呈弥散分布状态, 不足以对其止裂性能造成不利影响^[7]。

受焊接热过程的影响, ICHAZ存在铁素体的受热长大现象, 大角度晶界含量较母材有所减少, 从而使得氢在ICHAZ中的扩散速率增加, 裂纹尖端的氢富集程度较X80钢母材有所升高, 导致材料的止裂性能变差, 韧窝变浅。因此, ICHAZ的氢脆系数较母材区有所增加。

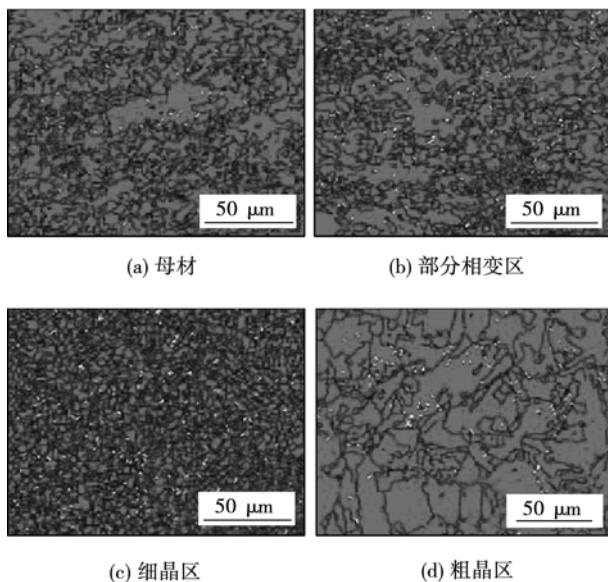


图6 X80钢及HAZ各区的相分布

Fig. 6 Phase distribution in X80 steel and different sub-regions of HAZ

FGHAZ发生完全奥氏体化，冷却后的显微组织主要由多边铁素体和粒状贝氏体构成。虽然该区的晶粒尺寸较母材有所减小，大角度晶界密度增加，但是由于残余奥氏体增多(0.934%)且多位于大角度晶界处，降低了其抗裂纹扩展的能力。此外，由于高温扩散作用加强，FGHAZ晶界的平直度增加，降低了晶界的氢陷阱作用，从而使氢能够跟上位错的运动，并在裂纹尖端聚集，降低了材料的塑性变形能力，因而FGHAZ的氢脆系数较母材有所升高。

随着HAZ峰值温度的继续升高，X80钢发生完全奥氏体化，并出现了晶粒尺寸的严重增大。冷却之后的CGHAZ主要由粗大的贝氏体铁素体和粒状贝氏体构成。一般情况下，贝氏体铁素体的亚晶强化和位错强化对其强韧性是有益的。而对于CGHAZ而言，由于高温作用形成了粗大的板条束，大角度晶界的含量减少，氢在其内部的扩散速率进一步增加，最终使该区的止裂性能进一步恶化，因而CGHAZ的氢脆敏感性最高。此外，最大切应力与最大正应力比值低的载荷容易引起脆性断裂，而缺口的存在就会造成这种脆性断裂的条件^[8]，也是导致材料脆性断裂敏感性增加的原因。

3 结 论

(1) 采用Matlab软件中的PDE分析模块可进行预充氢试样内部非稳态氢扩散过程的模拟计算。对于模拟煤制气环境中的X80钢及HAZ, 24 h的充

氢时间即可保证试样内部的氢浓度达到饱和状态。

(2) 煤制气环境充氢后，X80钢及HAZ的断口形貌并未发生明显变化，而变形量和断面收缩率有所降低，说明氢对材料力学性能产生一定程度影响。

(3) HAZ的氢脆系数呈现了随峰值温度的升高而增加的现象。其中，CGHAZ由于晶粒明显长大，大角度晶界含量减少，氢的扩散速率及其在裂纹尖端的富集程度增加，降低了材料的止裂性能，氢脆系数高达28.57%，存在氢脆失效的危险。

参考文献：

- [1] 谢飞,王丹,吴明,等.应变速率对X80管线钢在库尔勒土壤环境中应力腐蚀开裂的影响[J].焊接学报,2015,36(1):55-58.
Xie Fei, Wang Dan, Wu Ming, et al. Effects of strain on stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in ku'erle soil environment [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36 (1): 55 - 58.
- [2] Briottet L, Batisse R, Dinechin G, et al. Recommendations on X80 steel for the design of hydrogen gas transmission pipelines[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 9423 - 9430.
- [3] 陈延清,杜则裕,许良红. X80管线钢焊接热影响区组织和性能分析[J]. 焊接学报, 2010, 31(5): 101 - 104.
Chen Yanqing, Du Zeyu, Xu Lianghong. Microstructure and mechanical properties of heat affected zone for X80 pipeline steel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(5): 101 - 104.
- [4] 胡美娟,王鹏,韩新利,等. X80级抗大变形管线钢焊接粗晶区的组织和性能[J]. 焊接学报, 2012, 33(9): 93 - 96.
Hu Meijuan, Wang Peng, Han Xinli, et al. Microstructure and properties of coarse grain region for high-strength pipeline X80 steel [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33 (9): 93 - 96.
- [5] 刘玉,李焰,李强. 阴极极化对X80管线钢在模拟深海条件下氢脆敏感性的影响[J]. 金属学报, 2013, 49(9): 1089 - 1097.
Liu Yu, Li Yan, Li Qiang. Effect of cathodic polarization on hydrogen embrittlement susceptibility of X80 pipeline steel in simulated deep sea environment [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49 (9): 1089 - 1097.
- [6] Moro I, Briottet L, Lemoine P, et al. Hydrogen embrittlement susceptibility of a high strength steel X80[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 7252 - 7260.
- [7] 缪成亮,尚成嘉,王学敏,等. 高NbX80管线钢焊接热影响区显微组织与韧性[J]. 金属学报, 2010, 46(5): 541 - 546.
Liao Chengliang, Shang Chengjia, Wang Xuemin, et al. Microstructure and toughness of HAZ in X80 pipeline steel with high Nb content [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(5): 541 - 546.
- [8] 林吉忠,刘淑华. 金属材料的断裂与疲劳[M]. 北京:中国铁道出版社, 1989.

作者简介: 张体明,男,1987年出生,博士生。主要从事焊接结构的腐蚀与防护方面的研究工作。Email: timingzhang1987@163.com

通讯作者: 赵卫民,女,副教授。Email: zhaowm@upc.edu.cn