

电化学充氢条件下管线钢焊接接头对氢的吸收能力分析

贾清松¹, 吕小青^{1,2}, 韩永典^{1,2}, 徐连勇^{1,2}, 荆洪阳^{1,2}, 尚进¹

(1. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市现代连接技术重点实验室, 天津 300072)

摘要: 采用电化学的方法研究 X65 管线钢母材及其高频电阻焊 (high-frequency welding-HFW) 焊缝对电化学充氢的吸收能力. 结果表明, 随着充氢时间的增加, 母材和焊缝中的扩散氢的含量有着一样的变化趋势, 先升高然后降低达到稳定值, 但是焊缝中的扩散氢含量最高值 $4.11 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 、稳定值 $2.96 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 均高于母材的 $4.02 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 和 $2.78 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 所以焊缝对电化学充氢有着更高的敏感性. 这是因为材料的晶粒尺寸和晶界面积对氢在其中的扩散吸收有着极其重要的作用, 同时, 相比于 X65 管线钢母材, 焊缝中珠光体与铁素体的显微硬度差值更大, 这为氢提供了有效的扩散路径.

关键词: 电化学充氢; 管线钢; 高频电阻焊; 扩散氢浓度; 显微硬度

中图分类号: TG 457.6 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20150813001

0 序 言

随着海洋石油的广泛开发和输运, 管线钢在海洋环境下的腐蚀和防护问题逐渐引起了人们的注意. 其中, 氢致开裂占据了相当大的比例. 在管线钢的服役过程中, 原子氢由于阴极保护, 涂层的作用以及各种腐蚀反应大量聚集在管线钢体的表面, 虽然大部分的原子氢会重新聚合在一起形成氢气分子逸散出去, 但是还有一部分原子氢通过渗透和扩散进入到管线钢中并且继续以分子的形式存在. 这些少量被吸收的氢分子在管线钢中发挥了极其重要的作用, 严重影响材料的强度与韧性, 比如氢致裂纹开裂以及硫化物应力开裂等等^[1-4].

正是由于氢在管线钢中的恶劣作用, 研究人员对钢中的氢进行了大量的研究. Sastri 等人^[5]利用热传导的方式测量钢中扩散氢的含量; Lunarask 等人^[6]则使用熔融抽取和真空抽取的方式对钢中氢含量进行研究; 除此之外, 还可以使用热解析仪对氢的含量进行分析^[7]. 以上的方法均需要专业的设备作为辅助, Devanathan 等人^[8]利用氢渗透的方法对扩散氢的浓度进行计算.

文中借鉴氢渗透方法, 利用电化学的方法对 X65 管线钢及其高频电阻焊接头进行扩散氢含量的分析计算.

1 试验方法

1.1 试验材料

试验采用的材料是 X65 管线钢, 焊接工艺采用高频电阻焊, 接头宽度 1.5 mm, 母材与焊缝的金相组织如图 1 所示, 母材组织为细小的铁素体和珠光体, 焊缝组织跟母材相似, 但晶粒较为粗大.

1.2 电化学充氢

将 X65 管线钢及其高频电阻焊接头线切割加工, 试样尺寸为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ 方形薄片, 工作面积为 1 cm^2 , 其它部分用环氧树脂密封起来, 工作表面用砂纸打磨到 2000 号砂纸. 利用武汉科斯特 cs350 电化学工作站提供电流进行电化学充氢, 以 2 cm^2 的铂电极作为阳极, 试样作为阴极, 充氢溶液为中性 NS4 溶液, 成分见表 1, pH 值为 6.7, 试验温度 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, X65 管线钢母材及其接头的电化学充氢电流为 5 mA/cm^2 , 充氢时间分别为 0, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 72 h.

1.3 扩散氢含量的测定

将在 NS4 溶液中按照预设参数预充氢结束的试样迅速转移到 0.2 mol/L NaOH 溶液中, 并用电化学提供阳极电位的方法测定扩散氢的含量. 电化学测试采用 Gamry Interface 1000 电化学综合测试仪及三电极体系, 参比电极为饱和 Ag/AgCl 电极, 辅助电极为铂电极, 由工作站提供 $+0.3 \text{ V}$ 的阳极电位 (图 2), 并分析计算氢浓度 (图 3). 氢浓度的计算式为

$$C = \frac{Q}{zFV} \quad (1)$$

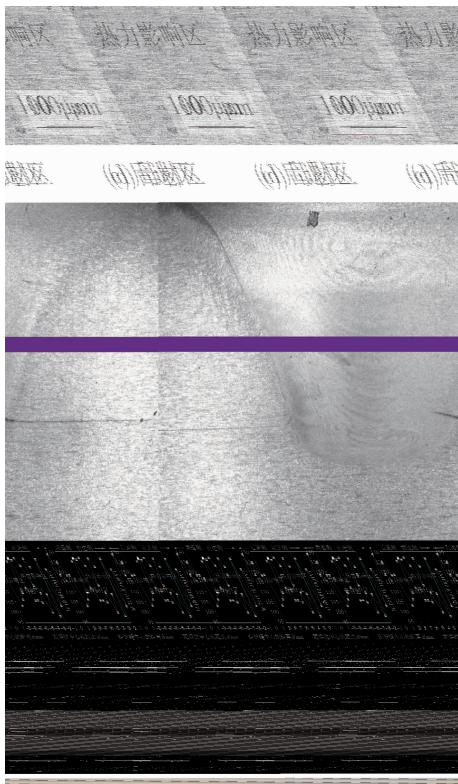


图 1 管线钢金相组织
Fig. 1 Pipeline steel microstructure

表 1 NS4 溶液成分
Table 1 NS4 solution composition

成分	浓度 $c / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
KCl	122
NaHCO ₃	483
CaCl ₂ · 2H ₂ O	181
MgSO ₄ · 7H ₂ O	131

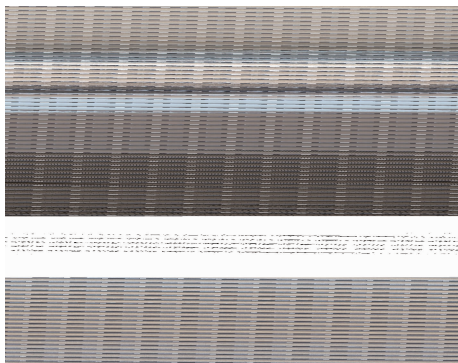


图 2 扩散氢浓度测试装置
Fig. 2 Diffusion hydrogen concentration test device

$$Q = \int I_{\text{充氢}} - I_{\text{未充氢}} dt \quad (2)$$

式中: Q 为测试过程中的电荷量; Z 是电极数量; F 是法拉第常数; V 是有效体积(试验中为 0.2 cm^3);

$I_{\text{充氢}}$ 为预充氢试样在测试过程中电流; $I_{\text{未充氢}}$ 为未充氢.

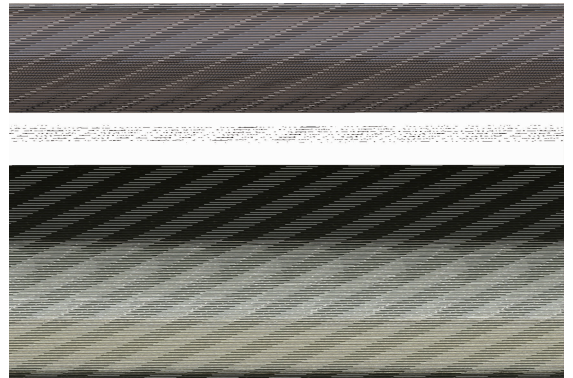


图 3 电化学测量扩散氢示意图
Fig. 3 Electrochemical measuring hydrogen diffusion

2 结果与讨论

2.1 扩散氢浓度

根据上述的充氢工艺以及测量氢浓度的方法, 分别测量 X65 管线钢母材以及高频电阻焊焊缝在不同充氢条件下的扩散氢的浓度, 测量结果如图 4 所示. X65 管线钢母材及焊缝在测量过程中表现出相同的扩散氢浓度变化规律, 先是随着充氢时间的延长, 氢浓度出现上升的趋势, 并达到一个最大值, 之后随着充氢时间的继续延长, 扩散氢浓度逐渐下降, 并且能够达到比较稳定的氢浓度值. 母材在充氢 12 h 时达到氢浓度最大值, 为 $4.02 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 焊缝则在 16 h 时达到氢浓度的最大值, 为 $4.11 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. 所以如果以氢浓度最大值作为衡量吸收氢的能力, 焊缝对氢的吸收能力大于母材对氢的吸收能力.

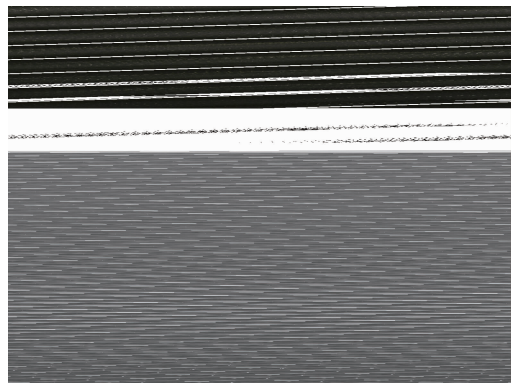


图 4 扩散氢浓度测试结果
Fig. 4 Diffusion hydrogen concentration test results

当冲氢时间长达 72 h 后, X65 管线钢和焊缝在误差允许的范围内达到一个稳定的氢浓度值, 母材的稳定氢浓度值是 $2.78 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 焊缝的稳定氢浓度值是 $2.96 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 如果以稳定氢浓度值作为评定标准来衡量氢吸收的敏感性, 焊缝吸收氢的能力依然大于母材吸收氢的能力. 引入参数 R , 即

$$R = \frac{Q_{\text{abs}}}{Q_c} \quad (3)$$

式中: Q_{abs} 是吸收的电荷量; Q_c 是充氢的电荷量, 表示在特定条件下电化学充氢的效率高低的参数. X65 管线钢和 HFV 焊缝在不同充氢时间下的充氢效率见图 5, 母材和焊缝的充氢效率值 R 在不同的充氢条件下和扩散氢的浓度有着相同的发展趋势, 在前期到达某一最大值, 之后随着时间的延长, 趋于某一稳定值. 在电化学充氢初期, 吸收效率会有一个上升的趋势, 但是随着充氢的继续发展, 根据氢压理论, 氢会在氢陷阱如位错处不断聚集, 形成一个内压, 这个压力会随着氢浓度的增加而不断增加, 当这个压力大于原子间结合力的时候, 就会产生鼓泡和微裂纹, 鼓泡和微裂纹的不断聚集与发展, 会使得原子在材料表面与溶液之间的扩散速度减慢, 从而导致充氢效率降低. 这个 R 值虽然不能单一的表明母材和焊缝对电化学充氢的吸收能力, 但是 R 值能够表示溶液与界面之间的相互作用, 而且 R 值在对长时间充氢条件下材料对氢的敏感性有一定的借鉴意义. 在不同的充氢条件下, X65 的高频电阻焊焊接接头对电化学充氢比 X65 母材有更高的敏感性.

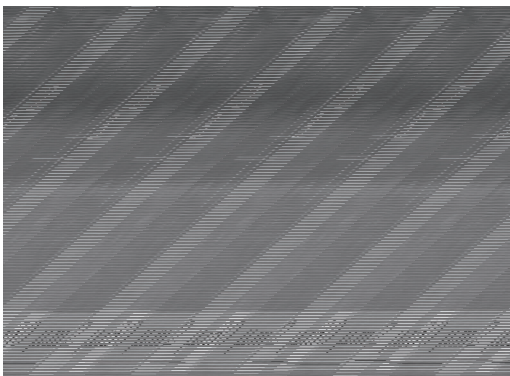


图5 扩散氢浓度吸收比率结果

Fig. 5 Diffusion hydrogen concentration absorption ratio results

2.2 讨论

在组织的角度出发, 材料的平均晶粒尺寸和晶界面积对氢在材料中的扩散有着极其重要的作用,

晶界处存在大量的位错聚集, 而位错是氢聚集的有效氢陷阱, 所以位错密度越大, 材料吸收氢的能力就越强. 晶粒越小, 位错密度越大, 但是晶界面积也相应的增加, 纵横交错的晶界给氢的扩散带来非常大的阻力, 所以晶粒尺寸大小对氢的吸收有着相反的两个作用, 根据文献[9]中的计算, 当平均晶粒大小在 $46 \mu\text{m}$ 左右时, 氢最容易扩散. 文中 X65 管线钢的母材晶粒尺寸为 $12.5 \mu\text{m}$, 焊缝的晶粒尺寸为 $21.2 \mu\text{m}$, 焊缝更容易吸收和扩散氢, 这和文中的试验结果以及文献[9]计算结果是相符合的. 在焊接过程中引入的或多或少夹杂处也能达到较大的氢浓度, 提高了焊缝组织对氢吸收的敏感性^[10].

从显微硬度的角度出发, 在纳米压痕试验中, 母材中珠光体和铁素体的硬度分别为 3.13 和 2.67 GPa, 焊缝中珠光体和铁素体的硬度分别为 3.32 和 2.33 GPa, 显然焊缝中珠光体和铁素体之间的硬度差更大, 这样珠光体和铁素体之间的势能越大, 这便为氢提供了有效的扩散路径, 提高了焊缝对氢的吸收能力^[11].

3 结 论

(1) X65 管线钢母材以及高频电阻焊焊缝在不同电化学充氢条件下, 利用电化学的方法测试扩散氢浓度, 表现出相同的变化趋势, 初期扩散氢浓度不断升高, 达到最大值后逐渐降低到达一个稳定值, 且焊缝的最大值和稳定值均大于母材.

(2) X65 管线钢母材及高频电阻焊焊缝在不同电化学充氢的条件下, 充氢效率有着相同的变化规律, 虽然充氢效率 R 不能表征对氢吸收的敏感性, 但是它能够表示溶液与试样表面的相互作用, 而且对长期在氢介质环境中的氢吸收敏感性有一定的借鉴意义.

(3) X65 管线钢母材及高频电阻焊焊缝均为铁素体和少量珠光体组织, 但是晶粒大小和珠光体的含量不同, 经分析, 焊缝组织对氢有着更高的吸收敏感性.

参考文献:

- [1] 姚春发, 刘 伟, 李树森, 等. 管线钢氢致裂纹影响因素研究进展[J]. 上海金属, 2014, 36(5): 54-58.
Yao Chunfa, Liu Wei, Li Shusen, et al. Research progress of influencing factors of hydrogen induced cracking for pipeline steel [J]. Shanghai Metals, 2014, 36(5): 54-58.
- [2] 叶兴远, 吴赛红, 宋祥伟, 等. 管线钢的硫化物应力腐蚀开

- 裂研究[J]. 煤气与热力, 2013, 33(2): 33-37.
- Ye Xingyuan, Wu Saihong, Song Xiangwei, *et al.* Study on sulfide stress corrosion cracking of pipeline steel[J]. Gas & Heat, 2013, 33(2): 33-37.
- [3] 谭长瑛, 张显辉, 陈佩寅, 等. 焊接氢致裂纹的模拟与预测[J]. 焊接学报, 2002, 23(5): 1-4.
- Tan Changying, Zhang Xianhui, Chen Peiyin, *et al.* Simulation and prediction of hydrogen induced cracking during welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2002, 23(5): 1-4.
- [4] 李云涛, 杜则裕, 陶勇寅, 等. 国产 X70 管线钢及其焊缝的氢致裂纹[J]. 焊接学报, 2004, 25(5): 104-108.
- Li Yuntao, Du Zeyu, Tao Yongyin, *et al.* The domestic X70 pipeline steel and its weld hydrogen induced cracking[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2004, 25(5): 104-108.
- [5] Sastri V S, McDonnell D B. Analysis of surface hydrogen in high-strength steels[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1995, 34(1): 37-41.
- [6] Lunarska E, Ososkov Y, Jagodzinsky Y. Correlation between critical hydrogen concentration and hydrogen damage of pipeline steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1997, 22(2): 279-284.
- [7] Dong C F, Li X G, Liu Z Y, *et al.* Hydrogen-induced cracking and healing behaviour of X70 steel[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484(1): 966-972.
- [8] Devanathan M A V, Stachurski Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium[C]//Proceedings of the Royal Society of London, 1962, 270(1340): 90-102.
- [9] Capelle J, Dmytrakh I, Pluvinage G. Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1554-1559.
- [10] 江崇华, 周昭伟. 夹杂物与氢对 15MnVNq(C,B) 钢对接接头冷弯性能的影响[J]. 焊接学报, 1993, 14(2): 104-110.
- Jiang Chonghua, Zhou Zhaowei, Effect of inclusions and hydrogen on cold bending property of 15MnVNq(CB) steel butt welded joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 1993, 14(2): 104-110.
- [11] Chatzidouros E V, Papazoglou V J, Tsiourva T E, *et al.* Hydrogen effect on fracture toughness of pipeline steel welds, with in situ hydrogen charging[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(19): 12626-12643.

作者简介: 贾青松,男,1991 年出生,硕士研究生. 主要从事摩擦叠焊及电化学方面研究. Email: superjqs@163.com

通讯作者: 韩永典,男,副教授. Email: hanyongdian@tju.edu.cn

[上接第 110 页]

- [4] 周晓晓, 王克鸿, 杨嘉佳, 等. 电压近似熵-SVM 铝合金双丝 PMIG 焊过程稳定性评价[J]. 焊接学报, 2017, 38(3): 107-111.
- Zhou Xiaoxiao, Wang Kehong, Yang Jiajia, *et al.* Process stability evaluation on aluminum alloy twin-wire PMIG welding by approximate entropy based SVM of voltage signal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(3): 107-111.
- [5] 谢焯生, 傅智河, 王悦新, 等. 基于电流样本熵的脉冲 MIG 焊稳定性评定[J]. 焊接学报, 2015, 36(10): 95-99.
- Xie Huangsheng, Fu Zhihe, Wang Yuexin, *et al.* Pulsed MIG welding stability evaluation based on current sample entropy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(10): 95-99.
- [6] Pincus S M. Approximate entropy as a measure of system complexity[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1991, 88(6): 2297-2301.
- [7] Richman J S, Moorman J R. Physiological time-series analysis using approximate entropy and sample entropy[J]. American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology, 2000, 278(6): H2039-H2049.
- [8] Liu C, Liu C, Shao P, *et al.* Comparison of different threshold values r for approximate entropy: application to investigate the heart rate variability between heart failure and healthy control groups[J]. Physiological Measurement, 2011, 32(2): 167-180.
- [9] Chen W, Wang Z, Xie H, *et al.* Characterization of surface EMG signal based on fuzzy entropy[J]. IEEE Transactions on Neural Systems & Rehabilitation Engineering, 2007, 15(2): 266-272.
- [10] 殷树言. 气体保护焊工艺基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.

作者简介: 周晓晓,女,1985 年出生,博士研究生. 主要从事焊接自动化智能化方向研究. 发表论文 2 篇. Email: amytoey@163.com

通讯作者: 王克鸿,男,教授,博士研究生导师. Email: wkh1602@126.com