

2009-05-28

Effect of Electrochemical Property of UNS J91450 Stainless Steel on Stress Corrosion Cracking in Hydrogen Sulfide Solutions

Zhi-yong LIU

Chao-fang DONG

Xiao-gang LI

Li-xian WANG

Recommended Citation

Zhi-yong LIU, Chao-fang DONG, Xiao-gang LI, Li-xian WANG. Effect of Electrochemical Property of UNS J91450 Stainless Steel on Stress Corrosion Cracking in Hydrogen Sulfide Solutions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 157-162.

DOI: 10.61558/2993-074X.1972

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

H₂S 环境中 UNS J91540 不锈钢的电化学行为 对 SCC 的影响

刘智勇¹, 董超芳¹, 李晓刚^{1*}, 王立贤²

(1 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083;

2 北京三聚环保新材料股份有限公司, 北京 100080)

摘要: 应用慢应变速率拉伸试验和电化学方法研究了湿硫化氢溶液中 UNS J91450 不锈钢的电化学行为对应力腐蚀开裂的影响. 结果表明, 本实验条件下 UNS J91540 不锈钢具有较高的 SCC 敏感性, 并随着溶液 pH 的降低而明显增大. 该不锈钢的电化学行为对它的腐蚀开裂 (SCC) 敏感性具有重要影响. 开路电位下该不锈钢的 SCC 行为同时受氢脆作用和裂纹尖端阳极溶解作用的影响. 在 pH 较低的介质中析氢电流较高而裂纹尖端阳极溶解作用略低, 而在 pH 较高的介质中析氢电流较低而裂纹尖端的阳极溶解作用相对增强. 氢脆作用对 UNS J91540 不锈钢 SCC 敏感性影响更显著.

关键词: UNS J91450 不锈钢; 硫化氢; 电化学行为; 应力腐蚀开裂

中图分类号: TG172.1

文献标识码: A

在临湿 H₂S 或 H₂S 水溶液环境中, 压力设备的安全性至关重要, 其材质的应力腐蚀问题一直受行业广泛关注. 马氏体不锈钢具有很高强度和良好韧性, 是国际上普遍使用的高强度不锈钢结构材料. UNS J91450 马氏体不锈钢是典型的马氏体不锈钢种之一, 在许多场合下替代了碳钢作为耐腐蚀高强度结构材料使用^[1-3]. 但是该钢能否适用于酸性硫化氢环境, 尚没有公开报道. 电化学技术是研究金属材料耐蚀性的有力手段. 本文研究了 H₂S 环境中 UNS J91450 不锈钢的电化学性能对其应力腐蚀开裂 (SCC) 行为的影响, 对比了不同 pH 值条件下电化学极化行为与 UNS J91450 不锈钢 SCC 的关系, 探索该不锈钢使用的范围和条件, 为临湿 H₂S 设备选材提供参考.

1 实验方法

UNS J91540 不锈钢取自法国进口的抗硫化氢采油设备, 其金相组织均匀 (见图 1), 为板条状贝氏体加马氏体结构, 晶粒较大. 化学成分 (%), by

mass) 为: C 0.05, Si 0.293, Mn 0.840, S 0.028, P 0.012, Cr 12.61, Mo 0.38, Ni 3.77, Fe 余量.

实验以 NACE TM0177-96 标准溶液^[4] (5% NaCl+0.5% CH₃COOH+饱和 H₂S) 为母液, 其中 H₂S 浓度是 3000~3500 mg·L⁻¹. 溶液的 pH 值分别调节—是 pH 4.5, 用于模拟酸性较弱的 H₂S 环境; 二为 pH 2.8, 即 NACE 标准溶液的 pH 值, 也是许多实际工况的 pH 值下限.

使用慢应变速率拉伸法 (SSRT) 作材料加载测试, 并由扫描电镜 (SEM) 分析不同硫化氢介质中材料的应力腐蚀开裂 (SCC) 规律^[5-6]. SSRT 试验使用 WDM-30KN 微机控制慢应变速率拉伸试验机, 拉伸的应变速率为 $1.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. 室温下测试.

电化学实验均使用 2273 电化学工作站 (EG&G 公司). 三电极体系, UNS J91540 不锈钢试样为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极. 实验前试样表面经水砂纸打磨至 1200 # 再依次用丙酮、酒精清洗. 然后, 在 -1300 mV

(vs OCP)电位下阴极极化 3 min 除膜,再待静止 10 min 后进行实验.极化曲线扫描电位区间为 $-1000 \sim 1500$ mV (相对于自腐蚀电位 OCP),快速扫描速率 50 mV/s 慢扫描速率 0.5 mV/s 交流阻抗测试频率范围 50 kHz \sim 5 mHz 激励电位 10 mV.



图 1 UNS J91540 不锈钢的金相组织显微照片
Fig 1 Optical micrographs of UNS J91540 stainless steel

2 结果与讨论

2.1 电化学测试

图 2 分别为 UNS J91540 不锈钢在 H_2S 环境中的 EIS 的图谱及其模拟等效电路.由图可见, J91540 不锈钢在不同 pH 的溶液中其 Nyquist 谱线形状基本相似,高频端出现表征电极反应电阻 (R_i) 的容抗弧,低频端为腐蚀产物在电极表面吸附导致的感抗弧. pH 升高,容抗弧增大、 R_i 增加,即该不锈钢的耐腐蚀能力增强.等效电路 (b) 中, Q_c 为常相位角元件,表征双电层电容; R_s 为溶液电

阻, R_i 为界面反应电阻, L_{abs} 为吸附导致的感抗, R_{abs} 为吸附层电阻.

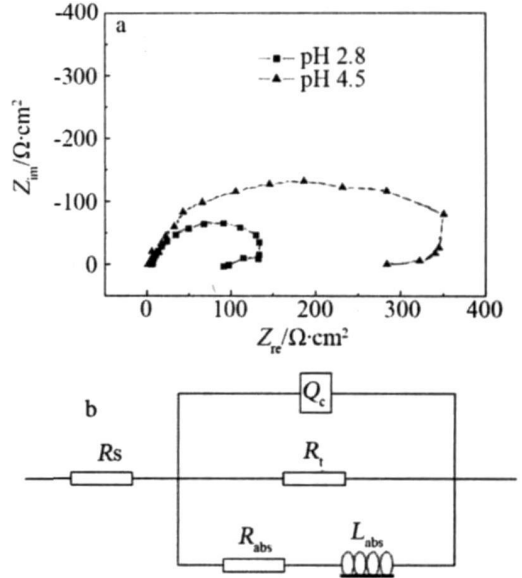


图 2 UNS J91540 不锈钢在 H_2S 介质中的交流阻抗谱 (a) 及其等效电路 (b)
Fig 2 EIS (a) and its simulating circuit (b) of the UNS J91540 steel in H_2S solution

图 3 为 UNS J91540 不锈钢在 H_2S 环境中的极化曲线和腐蚀电流密度.如图可见, J91540 不锈钢在不同的 pH 条件下其极化行为有明显区别 (a), pH 2.8 时电极过程完全受活化控制, pH 为 4.5 时极化曲线出现明显的钝化区.由此推测 pH 2.8 时该不锈钢表面不能形成完整的钝化膜,但当

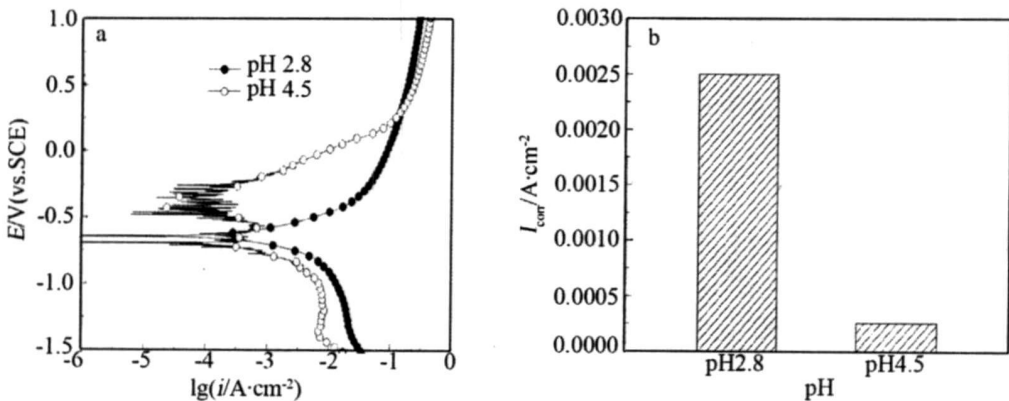


图 3 UNS J91540 不锈钢在不同 pH 值的 H_2S 介质中极化曲线 (a) 及开路电位下自腐蚀电流 (b)
Fig 3 Electrochemical polarization curves (a) and corrosion current densities at open circuit potential (b) of the UNS J91540 steel in H_2S solution with different pH values

溶液 pH 升高后至 4.5 后, 其表面却能形成钝化膜, 具有一定的保护性能. 然而, 此时极化曲线钝化电流不稳定, 意味该表面钝化膜并不能稳定存在. 图 3b 示明, pH 2.8 的腐蚀电流密度 (I_{corr}) 大大高于 pH 4.5 的, 进一步说明 pH 增加使得 UNS J91540 不锈钢的耐蚀性增强.

以往的研究表明, 马氏体不锈钢在硫化氢介质中的 SCC 主要为氢脆机制, 而阳极溶解作用能够促进裂纹尖端的溶解和扩展^[7-8]. 快速扫描曲线能够反应裂纹尖端新鲜金属表面的极化特性 (腐蚀特性), 而准稳态的慢扫曲线则反映均匀腐蚀信息, 同时在开路电位下腐蚀电流和析氢电流相等, 因此可根据慢扫电流密度的变化分析析氢反应的影响. 图 4 为 UNS J91540 不锈钢在不同 pH 的 H₂S 溶液中快、慢速率扫描极化曲线. 由图可见, 在 pH 2.8 条件下其快扫曲线仅与慢扫的略有差异 (a), 且在开路电位附近有一个小的钝化区, 此处, 快扫电流密度较低, 说明其 SCC 尖端的阳极溶解作用较弱, 且主要受氢脆作用影响. 而在 pH 4.5 下, 与开路电位相应的快扫描电流也明显高于图 3b 之 I_{corr} , 说明此时析氢作用大大受到抑制, 而 SCC 裂纹尖端的阳极溶解作用则得到强化. 比较图 4 和图 3b 可见, J91540 不锈钢在 pH 2.8 和 pH 4.5 条件下快慢扫极化的析氢电流密度相差近一个数量级, 而裂尖的阳极溶解作用相差较小. 由于马氏体不锈钢对氢脆作用较为敏感, 因此在 pH 2.8 的介质中 SCC 敏感性也较高.

2.2 SSRT 试验

图 5 示出 UNS J91540 不锈钢的 SSRT 试验结

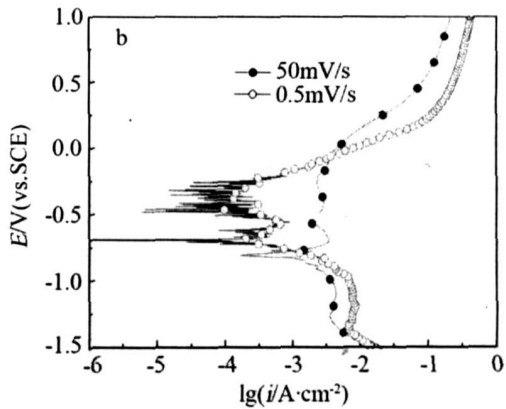
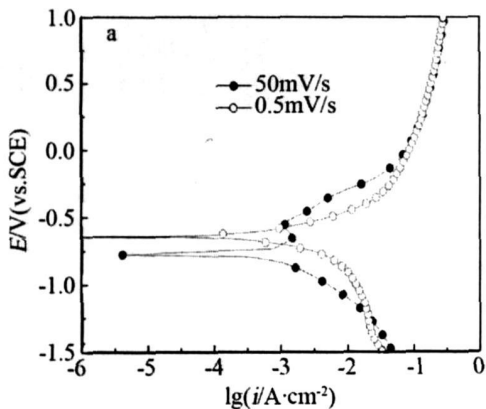


图 4 UNS J91540 不锈钢在 pH 2.8 (a) 和 pH 4.5 (b) 的 H₂S 介质中的快慢扫极化曲线

Fig 4 Fast and slow scan rate electrochemical polarization curves of UNS J91540 steel in H₂S solutions with pH 2.8 (a) and pH 4.5 (b)

果. 由图可见, 在 H₂S 溶液中 UNS J91540 不锈钢的延伸率大幅度降低, 表现出明显的应力腐蚀敏感性. 且在溶液 pH 为 4.5 时, SSRT 还具有一定的塑性变形, 而在 pH 2.8 条件下, 试样几乎没有显示任何塑性变形迹象就断裂了. 总之, 介质的 pH 较低时, 该不锈钢具有极高的应力腐蚀敏感性, 升高 pH 则其 SCC 敏感性有所降低. 但从延伸率来看, pH 4.5 时仍具有较高的 SCC 敏感性.

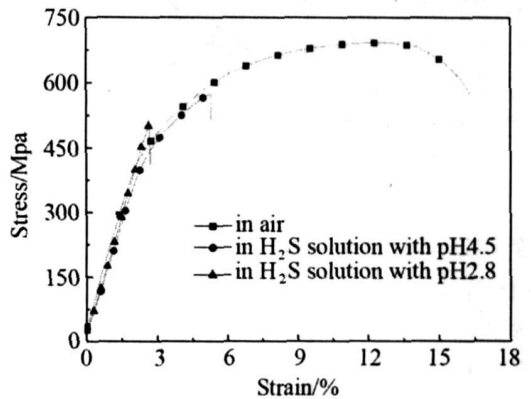


图 5 UNS J91540 不锈钢在 H₂S 介质中的应力 ~ 应变曲线
Fig 5 Stress-strain curves of the UNS J91540 stainless steel in H₂S solution

图 6 为 UNS J91540 不锈钢 SSRT 试样断口形貌的扫描电子显微镜照片. 可见空气中拉伸的试样断口为典型的韧窝断口, 表明惰性介质中该不锈钢具有较好的机械韧性. 在 pH 2.8 溶液中的断口呈片层状撕裂, 参照金相组织可以判断, 断口是片层状马氏体相间发生氢致开裂出现的 SCC. 而在

pH 4.5的介质中断口是脆性断口和局部韧窝的混合断口,表明提高 H₂S介质的 pH后该不锈钢在 SCC敏感性降低了.上述结果与图 5相吻合.总体上,SSRT结果与电化学极化的预测也是一致的.

根据以上实验事实,综合讨论如下:

在酸性 H₂S环境中 UNS J91540 不锈钢首先发生电化学腐蚀,钢上吸附的表面活性的 HS⁻和 S²⁻阴离子能加速氢离子还原,同时减缓氢原子结合成氢分子,使析出的 H在钢的表面聚集并且渗入钢内,同时还会促进位错发射,富集在钢材的缺陷和应力集中处,形成微裂纹.而微裂纹的长大和连接,又形成微观上解理断口.此过程受材料的成分、组织等和介质及应力诸条件的影响.

1) 电化学条件对 SCC的影响

就本文而言,影响 UNS J91540 不锈钢应力腐蚀的环境因素主要有两个,即 pH和 H₂S在较低 pH的溶液中,不锈钢表面的钝化膜遭到严重破坏,基本失去了保护作用,从而使得该钢表面能够发生强的阳极溶解和析氢反应(图 3).而随 pH的升高,电极表面的钝化膜修复能力增强,保护性加强,从而使电极反应阻抗大大增加(图 2).同时介质中 Cl⁻的存在也加速了钝化膜的破坏.而 H₂S又能产生强的析氢作用,且随着 pH的降低,阳极溶解作用和析氢强度同时加强(图 3b),这些均能促进 SCC的发生.

据图 4 在 pH 2.8 条件下的析氢电流密度 (I_{corr})较高,而阳极溶解作用相对较弱(主要体现为对应的开路电位下的快扫电流密度较小),说明低 pH时 SCC尖端的阳极溶解作用较弱,SCC主要

受氢脆作用的影响.当介质的 pH为 4.5时开路电位对应的快扫电流密度明显高于 I_{corr},说明 pH升高后析氢作用大大受到抑制(见图 3b),而 SCC裂纹尖端的阳极溶解作用增强.由图 4和图 3b可见, J91540 不锈钢在 pH 2.8和 pH 4.5条件下的析氢电流密度相差接近一个数量级,而裂尖的阳极溶解作用相差较小,说明不同 pH的氢脆作用是影响 SCC差别的主要因素.而且由于马氏体不锈钢的组织呈片层状,其氢脆敏感性较高,因此当溶液 pH 2.8时具有极高的 SCC敏感性、pH升高后 SCC敏感性降低.

2) 成分和组织的影响

一般而言,不锈钢由于致钝元素例如 Cr, Mo 等的加入,便能在氧化环境中(如空气中)形成完整的氧化膜.在 H₂S环境中,于不锈钢钝化膜外会形成一层 FeS_x层, H₂S及酸性介质只能通过 FeS_x层及残余钝化膜与金属基体发生反应^[9-10].研究表明,这个过程的控制步骤为铁离子在钝化膜中的扩散^[11].因此,在 pH较高的条件下, FeS_x层及残余氧化膜能有效减缓金属表面的析氢反应,降低了氢对 SCC的加速作用.然而氢进入金属基体却能够加速阳极溶解和增大氢脆作用从而增加 SCC敏感性^[7].由此看来致钝元素的加入是决定 UNS J91540 不锈钢 SCC性能的内在原因.

研究表明,在 H₂S环境中,金属的氢脆敏感性 (HE)可表示为^[12]:

$$HE = \left(\frac{D}{b} \right) \left(\frac{\sigma_{vs}}{E} \right)^6 \left(\frac{K}{E\sqrt{b}} \right)^{-4.5} \quad (1)$$

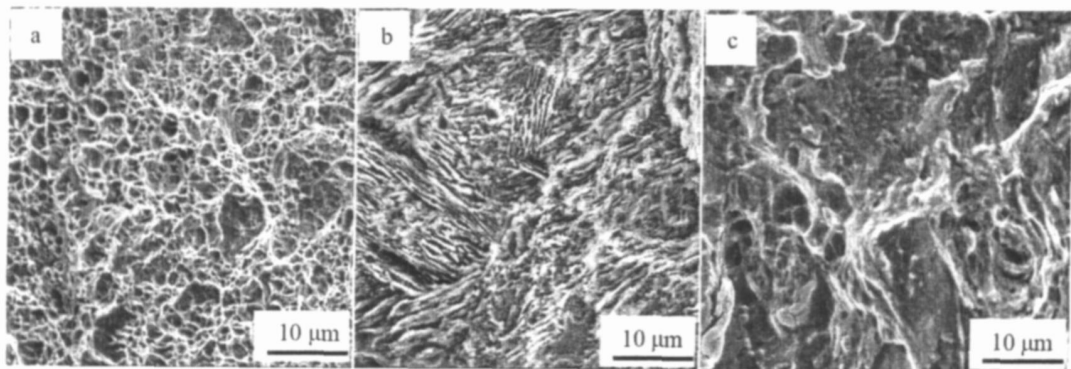


图 6 UNS J91540 不锈钢试样断口形貌的 SEM 照片 a. 空气中, b. pH 2.8 的溶液中, c. pH 4.5 的溶液中.
Fig 6 SEM observations of fractograph in air (a) and in solution with pH of 2.8 (b) and 4.5 (c)

式中, D 为氢的扩散系数, σ_{ys} 为屈服强度, K 为应力强度因子, b , E 为材料常数. 由式可见, 对于特定钢种, D , σ_{ys}^6 , $b^{4.25}$, $E^{1.5}$ 和 $K^{4.5}$ 均为常数, HE 仅取决于渗入的氢浓度, 而渗入的氢浓度取决于表面氢的浓度, 因此在表面析氢反应较高的介质中 HE 也较高. 这就是为何在 pH 2.8 的 H_2S 溶液中 UNS J91540 不锈钢 SCC 敏感性较高的主要原因 (见图 3b).

3 结 论

1) UNS J91540 不锈钢在本文实验条件下均具有较高的 SCC 敏感性, 并随着溶液 pH 的降低而明显增大.

2) 电化学行为对 UNS J91540 不锈钢的 SCC 有明显影响. 开路电位下 UNS J91540 不锈钢的 SCC 行为同时与氢脆和裂纹尖端阳极溶解作用有关. 在 pH 较低的介质中析氢电流密度较高而裂纹尖端阳极溶解作用略低, 而在 pH 较高的介质中析氢电流密度较低而裂纹尖端的阳极溶解作用相对增强. 氢脆对 UNS J91540 不锈钢 SCC 敏感性影响更显著.

参考文献 (References):

- [1] Anselmo N, May J E, Mariano N A, et al. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO_2 -saturated synthetic seawater [J]. *Material Science and Engineering A*, 2006, 428(1/2): 73-79.
- [2] Tumbull A, Nimmo B. Stress corrosion testing of welded supermartensitic stainless steels for oil and gas pipelines [J]. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2005, 40(2): 103-107.
- [3] Liao Jian-guo (廖建国). High Cr stainless steel OCTG with high strength and superior corrosion resistance [J]. *Welded Pipe and Tube* (in Chinese), 2006, 29(5): 83-87.
- [4] NACE-TM-0177. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H_2S environments [S]. Houston: NACE International, 2005. 1-25.
- [5] Chen Y Y, Liou Y M, Shih H C. Stress corrosion cracking of type 321 stainless steels in simulated petrochemical process environments containing hydrogen sulfide and chloride [J]. *Material Science and Engineering A*, 2005, 407(1/2): 114-126.
- [6] Bala Srinivasan P, Sharkawy S W, Dietzel W. Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldments [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 385(1/2): 6-12.
- [7] Qiao L, Mao X. The thermodynamic analysis on the role of hydrogen in anodic stress corrosion cracking [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(11): 4001-4006.
- [8] Boellinghaus T. Hydrogen assisted cracking of supermartensitic stainless steels [A] // In: International Conference on Hydrogen Effects on Material Behaviour and Corrosion Deformation Interactions [C]. Moran, 2003. 1009-1015.
- [9] Veloz M A, Gonzalez F. Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H_2S [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48: 135-144.
- [10] Liu Lie-wei (刘烈伟), Hu Qian (胡倩), Guo Feng (郭飒). Study on destroy process of 1Cr18Ni9Ti stainless steel surface passive film by hydrogen sulfide [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (in Chinese), 2002, 22(11): 22-26.
- [11] Ramnarayanan T A, Smith S N. Corrosion of iron in gaseous environments and in gas-saturated aqueous environments [J]. *Corrosion*, 1990, 43(11): 4001-4005.
- [12] Toshimitsu Yokobori Jr A, Yasrou C, Takenao N, et al. The characteristics of hydrogen diffusion and concentration around a crack tip concerned with hydrogen embrittlement [J]. *Corrosion Science*, 2002, 44: 407-414.

Effect of Electrochemical Property of UNS J91450 Stainless Steel on Stress Corrosion Cracking in Hydrogen Sulfide Solutions

LIU Zhi-yong¹, DONG Chao-fang¹, LIXiao-gang^{1*}, WANG Li-xian²

(1. School of Materials Science and Engineering University of Science and Technology Beijing Beijing 100083, China; 2. Beijing Sanju Environment Protective and Advanced Materials Co. Ltd. Beijing 100080, China)

Abstract: Effect of electrochemical behaviours on stress corrosion cracking (SCC) of UNS J91450 stainless steel in hydrogen sulfide environment was investigated using slow-strain-rate test (SSRT) and electrochemical techniques. Results show that UNS J91450 stainless steel was susceptible to SCC in varying H₂S solutions and the SCC susceptibility reduced with the increase of pH value. The electrochemical property plays an important role in the SCC occurrence as a combined effect of hydrogen embrittlement and anodic dissolution at SCC cracktip at open circuit potential. In the solution with a lower pH the hydrogen evolution was intensive and the cracktip anodic dissolution was weaker, however, in the higher pH solution the reaction of hydrogen evolving was less intensive and the cracktip anodic dissolution intensified. Hydrogen embrittlement exhibited more important impact on SCC occurrence of UNS J91450 stainless steel.

Key words: UNS J91450 stainless steel; hydrogen sulphide; electrochemical property; stress corrosion cracking