

FV520B 钢在 H₂S/CO₂ 环境下的应力腐蚀

孙 蛟^{1,2}, 陈颂英¹, 丁 进^{2,3}, 李剑峰¹

(1. 山东大学机械工程学院, 山东 济南 250061; 2. 山东大学(威海)机电与信息工程学院, 山东 威海 264209;
3. 威海职业技术学院, 山东 威海 264209)

摘 要: 采用慢应变速率应力腐蚀拉伸试验方法,开展了 FV520B 钢在模拟管道压缩机叶轮腐蚀介质环境中的高温、高压应力腐蚀开裂(SCC)研究,探讨了 H₂S 浓度、CO₂ 浓度、温度、压力等环境参数对 FV520B 钢应力腐蚀开裂的影响规律和作用机制. 试验结果表明, H₂S 起主要腐蚀作用, 应力腐蚀敏感指数随 H₂S 浓度的增加而增大, 而压力在一定范围内对应力腐蚀敏感指数影响不大. 通过试样断口微观形貌观察分析, 研究其应力腐蚀行为和机理, 并计算不同环境参数下的应力腐蚀敏感指数, 运用回归分析方法建立了 FV520B 钢在 H₂S/CO₂ 环境中应力腐蚀敏感指数与介质浓度、温度、压力等环境参数之间的数学模型, 表明 H₂S 浓度、温度对应力腐蚀敏感指数的影响较为显著, 同时, 4 种参数对应力腐蚀敏感指数产生交互作用.

关键词: 离心式压缩机; FV520B; 应力腐蚀; H₂S; CO₂; 回归分析

中图分类号: TG 174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)12-1790-05

Stress Corrosion Behavior of FV520B Steel in H₂S/CO₂ Environment

SUN Jiao^{1,2}, CHEN Song-ying¹, DING Jin^{2,3}, LI Jian-feng¹

(1. School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. School of Mechanical, Electrical and Information Engineering, Shandong University, Weihai 264209, China; 3. Weihai Vocational College, Weihai 264209, China. Corresponding author: LI Jian-feng, E-mail: ljf@sdu.edu.cn)

Abstract: Based on simulating corrosion environments of centrifugal compressor for natural gas pipe line, the stress corrosion cracking (SCC) of FV520B steel was studied by slow strain rate testing (SSRT) method, and the effecting law and action mechanism of concentration of H₂S and CO₂, temperature and pressure on the SCC were discussed. The results show that H₂S plays a major role on the corrosion, the stress corrosion sensitivity index (I_s) increases with the increase of concentration of H₂S, while the stress in certain range has little effect. We researched the corrosion behavior of FV520B steel by analyzing the micro fracture morphology, calculated the I_s in different environment parameters. Finally, the mathematical model of the environment parameters and the I_s of FV520B was established with the regression analysis method. The model shows that the influence of H₂S concentration and temperature on the I_s is significant, and four parameters have interaction on the I_s .

Key words: centrifugal compressor; FV520B; stress corrosion; H₂S; CO₂; regression analysis

管道离心式压缩机是天然气管道输送最核心的设备,大量应用在国家重大工程“西气东输”中,叶轮作为离心式压缩机的核心部件,其服役环境具有高温、高压、高转速的特点,同时,其传输介质中往往包含多种腐蚀性物质,在实际工作服役过程中常会引起应力腐蚀开裂(stress corrosion

cracking, SCC),一旦损坏对整机性能影响非常大,甚至会导致严重事故的发生^[1].

在石油化工行业中, H₂S 和 CO₂ 是最常见和最有两种腐蚀介质^[2]. 目前,国内外针对常温、常压环境中 H₂S 或 CO₂ 单独存在条件下的应力腐蚀研究比较多,而系统中同时含 H₂S 和 CO₂

收稿日期: 2015-02-05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2011CB013401); 中国留学基金管理委员会资助项目(201308370116).

作者简介: 孙 蛟(1980-),男,山东威海人,山东大学讲师,博士; 李剑峰(1963-),男,山东邹平人,山东大学教授,博士生导师.

两种腐蚀介质的应力腐蚀远比 H₂S 或 CO₂ 单独作用时复杂^[3-5], 其应力腐蚀控制模式往往由 H₂S/CO₂ 分压比决定^[6]; 同时, 离心式压缩机高温、高压的工作环境也可能对材料的应力腐蚀行为产生影响。

FV520B 钢是新型马氏体沉淀硬化耐酸、耐热不锈钢, 在 13Cr 马氏体不锈钢基础上添加 Mo, Ni, Cu 等合金元素, 具有良好的耐腐蚀性能, 在石油、化工、冶金等行业中得到广泛应用, 是制造离心式压缩机叶片的主要材料之一。本文以 FV520B 钢作为研究对象, 根据管线压缩机实际工况, 在具有不同介质参数的腐蚀环境中进行慢

应变速率腐蚀拉伸试验 (slow strain rate testing, SSRT), 根据试验结果计算不同腐蚀环境下的应力腐蚀敏感指数, 采用回归分析软件, 建立 FV520B 应力腐蚀敏感指数与腐蚀环境参数之间关系的数学模型。通过观察试样断口微观形貌, 对 FV520B 钢在高温、高压条件下, 含 H₂S 和 CO₂ 环境中的应力腐蚀行为进行了研究。

1 试验材料和试验方法

试验材料为沈阳鼓风机集团提供的 FV520B 叶轮钢, 为马氏体沉淀硬化钢, 其化学成分见表 1。

表 1 FV520B 钢化学成分 (质量分数)
Table 1 Chemical composition of FV520B steel (mass fraction) %

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	S	P
0.02 ~ 0.07	0.3 ~ 1.0	0.15 ~ 0.70	13.0 ~ 14.5	5.0 ~ 6.0	1.30 ~ 1.80	0.25 ~ 0.45	1.30 ~ 1.80	≤ 0.025	≤ 0.030

FV520B 钢室温力学性能: 抗拉强度 1 188 MPa, 屈服强度 1 102 MPa, 延伸率 14.5%, 断口收缩率 62%。慢应变速率拉伸试样如图 1 所示。试样表面采用 400#, 600#, 1 000# 水砂纸逐级进行打磨抛光, 用丙酮进行超声清洗脱脂, 用去离子水冲洗, 并置于干燥器中备用。

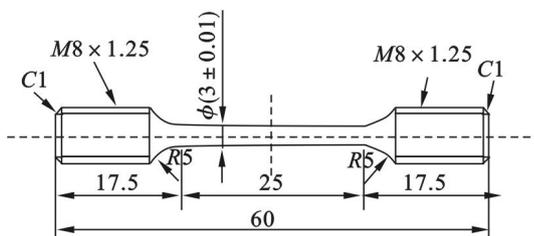


图 1 慢应变速率拉伸腐蚀试验试样
Fig. 1 The SSRT sample dimension and shape

试验介质采用 NACE A 溶液 (5% NaCl + 0.5% CH₃COOH), 腐蚀介质浓度及环境参数根据离心式压缩机实际服役环境, 采用均匀设计法^[7], 4 个因素分别选取 H₂S 摩尔分数 0 ~ 30%, CO₂ 摩尔分数 0 ~ 65%, 温度 50 ~ 132 °C, 压力 5 ~ 10 MPa, 每个因素在各自取值范围内均匀分成 6 个水平, 用 U₆(6₄) 均匀设计表进行均匀试验设计, 模拟 6 种不同腐蚀介质环境, 如表 2 所示。

采用微机控制慢应变速率拉伸试验机, 考虑到试验周期、试验成本及数据可靠性, 本次试验拉伸应变速率为 $6.67 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ^[8], 转化为试验机横梁移动速度为 0.01 mm/min。试验结束后, 用超声波清洗断裂试样, 进行尺寸测量并保存, 用扫描电子显微镜对试样断口微观形貌进行观察。

表 2 均匀设计腐蚀介质环境
Table 2 The uniformity design of solutions

试验环境 编号	x(H ₂ S) /%	x(CO ₂) /%	温度/°C	压力/ MPa
1	0	13	82	10
2	6	39	132	9
3	12	65	66	8
4	18	0	114	7
5	24	26	50	6
6	30	52	98	5

2 试验结果分析与讨论

2.1 应力腐蚀敏感性评价方法

应力腐蚀敏感性通过在惰性介质中的特征参数与在腐蚀介质中的特征参数进行对比来判断, 即

$$I_{\text{SCC}} = \left(1 - \frac{I_c}{I_a} \right) \times 100\% .$$

其中: I_{SCC} —材料应力腐蚀敏感指数; I_c —腐蚀介质中的特征参数; I_a —惰性介质中的特征参数。

通常认为, 当应力腐蚀敏感指数大于 35%, 研究体系具有明显的应力腐蚀倾向; 当敏感指数介于 25% ~ 35%, 研究体系具有应力腐蚀倾向; 当敏感指数小于 25%, 研究体系没有明显的应力腐蚀倾向。

2.2 腐蚀介质环境参数变化对应力腐蚀敏感性的影响

本文分别以抗拉强度、断后延伸率、内积功作为应力腐蚀敏感性大小的评价依据, 计算

FV520B 的应力腐蚀敏感指数,如表 3 所示.

由于采用载荷-位移曲线上的单一指标来评定材料的应力腐蚀敏感性具有一定的局限性,本

文以试样断裂前吸收的能量——内积功作为评定材料应力腐蚀敏感性大小的指标. I_s 随介质参数变化的规律如图 2 所示.

表 3 FV520B 慢拉伸试验结果
Table 3 The SSRT test results of FV520B

序号	影响因素				应力腐蚀敏感指数		
	$x(\text{H}_2\text{S})/\%$	$x(\text{CO}_2)/\%$	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/MPa	I_R	I_δ	I_s
1	0	13	82	10	8.59	15.62	19.44
2	6	39	132	9	32.19	92.81	66.67
3	12	65	66	8	23.44	52.81	33.34
4	18	0	114	7	23.44	62.50	44.41
5	24	26	50	6	34.92	25.78	52.77
6	30	52	98	5	27.34	92.18	55.57
备注	x_1	x_2	x_3	x_4	y		

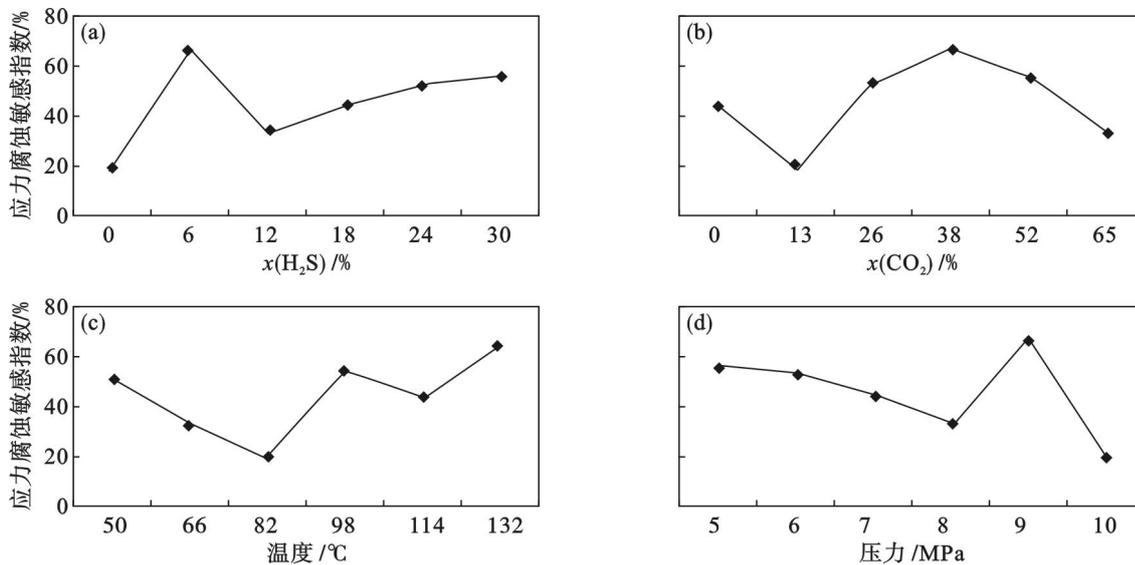


图 2 FV520B 叶轮钢 I_s 随介质参数变化的规律

Fig. 2 The variety rule of I_s of FV520B impeller steel with the medium parameters

从图 2a 中可以看出,随着 H_2S 摩尔分数的增大, I_s 的总体趋势是逐渐增大的,这主要是由于随着 H_2S 摩尔分数的升高,其电离产物 HS^- , S^{2-} 和 H^+ 浓度也不断增大, HS^- , S^{2-} 在材料表面有极强的吸附性,能够削弱材料表面原子间的结合力;同时抑制氢分子的形成,促使氢原子向材料内部扩散,并在缺陷处(夹杂、晶格、晶界缺陷)聚集,在材料内部结合的分子氢产生极高的压力导致氢致开裂. 本文试验环境 2 中,应力腐蚀敏感指数为 66.67%,这是因为此时环境温度为 132 $^\circ\text{C}$,压力为 9 MPa,而 H_2S 的临界点温度、压力分别为 100.45 $^\circ\text{C}$, 9 MPa,此时, H_2S 为超临界流体状态,具有气体易扩散和运动的特征,传质速率远大于液体,因此应力腐蚀敏感性最高.

由图 2b 可以看出, I_s 随 CO_2 摩尔分数的变化趋势比较复杂,当介质中 H_2S 摩尔分数为 0,

CO_2 摩尔分数为 13% 时,此时 I_s 为 19.44%. 从表 3 中也可以看出,当介质中 H_2S 摩尔分数升高, CO_2 摩尔分数降低时, I_s 仍然呈现升高的趋势,分析判断 FV520B 对单纯的 CO_2 介质具有较好的抗应力腐蚀性能,但是, CO_2 溶解于水中会形成碳酸,释放出 H^+ , 促进阳极铁溶解,同时氢原子进入钢中,导致材料的氢致开裂. CO_2 浓度越高,介质 pH 值越低, H^+ 的去极化作用越强,对材料的应力腐蚀具有促进作用.

由图 2c 可知,温度对应力腐蚀敏感指数 I_s 的影响比较复杂,随着温度的升高, I_s 先降低后升高,这是因为当温度较低时, H_2S 和 CO_2 在介质中的溶解度较高,导致溶液的 pH 值比较低,在此环境下,不易形成稳定的保护性好的膜层,使得材料腐蚀速率较高. 随着温度的升高,溶解度的进一步降低导致 pH 值升高,腐蚀产物膜层的形成机

制发生改变,膜层结构变得更加致密,从而有效抑制腐蚀性离子的侵入,降低了腐蚀反应速率. 温度继续升高能够降低 H_2S 和 CO_2 的溶解度,但同时也加快了 H^+ 向材料内部扩散的速度,腐蚀速率呈现上升的趋势.

对图 2d 分析可知, I_s 随环境压力的增大总体是呈下降的趋势. 这是由于 H_2S 和 CO_2 在不同的温度和压力下,会处于不同的物相状态^[9].

在本文试验环境中, H_2S 和 CO_2 或处于液态或处于超临界流体状态,无法用 Dalton 分压定律对 H_2S 与 CO_2 进行描述,可能对天然气中的 H_2S 与 CO_2 含量进行正确描述的是 H_2S 与 CO_2 在天然气中的摩尔分数. 从表 3 可以看出,6 组介质环境中随着压力的升高, H_2S 总体浓度不断降低,说明应力腐蚀敏感指数 I_s 随压力升高而降低主要是由于 H_2S 浓度的变化引起的,该压力范围内,压力的变化对应力腐蚀敏感指数影响较弱.

2.3 试样金相观察

采用金相显微镜对试样剖面进行金相组织观察,如图 3 所示. 从图中可以看出,试样在垂直于应力方向上出现多条裂纹,裂纹呈现树枝状,既有主干,又有分支,为穿晶型开裂.

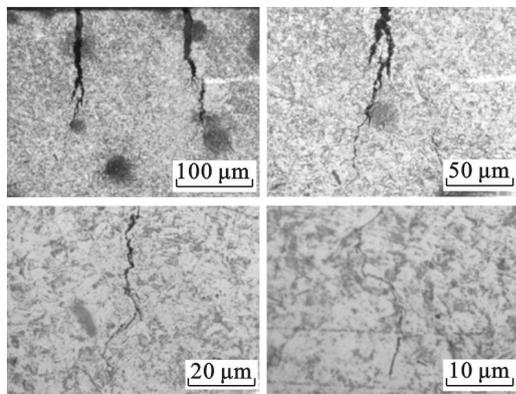


图 3 试样剖面裂纹金相图

Fig. 3 Crack morphology of the sample section

2.4 试样断口微观形貌观察

采用扫描电镜对 FV520B 试样断口进行形貌观察和分析,断口形貌如图 4, 图 5 所示.

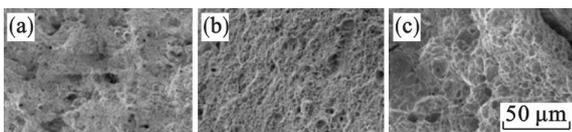


图 4 FV520B 在不同腐蚀介质环境中的断口形貌

Fig. 4 The SEM rupture surface of FV520B steel in different mediums

- (a)—惰性介质; (b)— $x(H_2S) = 0, x(CO_2) = 13\%$;
(c)— $x(H_2S) = 6\%, x(CO_2) = 39\%$.

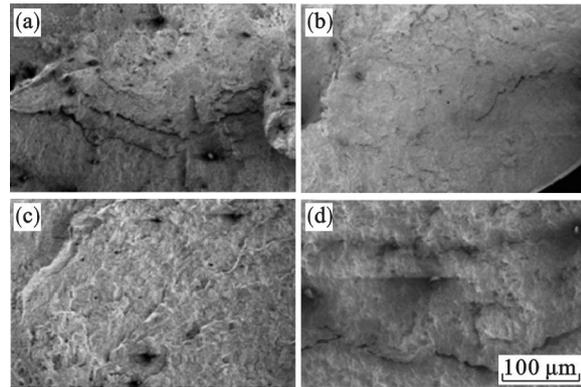


图 5 FV520B 在不同腐蚀介质环境中的断口形貌
Fig. 5 The SEM rupture surface of FV520B steel in different mediums

- (a)— $x(H_2S) = 12\%, x(CO_2) = 65\%$;
(b)— $x(H_2S) = 18\%, x(CO_2) = 0$;
(c)— $x(H_2S) = 24\%, x(CO_2) = 26\%$;
(d)— $x(H_2S) = 0, x(CO_2) = 52\%$.

FV520B 在惰性介质中的拉伸断口形貌如图 4a 所示,断口呈现典型的韧窝形貌,说明整个慢应变速率拉伸过程是机械作用造成的韧性断裂. 当介质中无 H_2S , CO_2 摩尔分数为 13% 时,断口形貌如图 4b 所示,断口仍然呈现比较明显的韧窝形貌,其应力腐蚀敏感指数为 19.44%,说明此时介质对试样具有一定的腐蚀作用,但不足以引起应力腐蚀破裂,拉伸过程仍然是以机械作用为主. FV520B 在 H_2S 摩尔分数为 6%, CO_2 摩尔分数为 39% 介质中的断口形貌如图 4c 所示,从图中可以看出,试样出现很多细小的裂纹,其中部分裂纹扩展形成较大的应力腐蚀裂纹.

FV520B 在第 3~6 组介质环境中(介质摩尔分数分别为 H_2S 12%, CO_2 65%; H_2S 18%, CO_2 0%; H_2S 24%, CO_2 26%; H_2S 30%, CO_2 52%) 断口微观形貌如图 5 所示. 从图中可以看出,试样在含有 H_2S 的介质环境中,微小裂纹明显增加,形成二次裂纹,断口形貌呈现河流状,随着 H_2S 浓度的增加,其解理特征越来越明显,是典型的脆性断裂;其应力腐蚀敏感指数呈现上升趋势.

2.5 FV520B 应力腐蚀敏感指数回归分析

为了得到应力腐蚀敏感指数与介质各参数之间的定量关系,需要对得到的试验数据进行回归分析,去除对应应力腐蚀敏感指数影响不显著的变量,得到包含所有对应应力腐蚀敏感指数影响显著的变量的回归方程. 本文采用逐步回归分析方法,得到 FV520B 应力腐蚀敏感指数与 H_2S , CO_2 摩尔分数、温度、压力等腐蚀介质参数关系的回归数学模型,如表 4 所示.

从表 4 中可以看出,多元交互逐步回归模型:
 $y = 4.785x_1 + 2.328x_3 - 0.067x_1x_3 + 0.002x_2x_3 - 0.14x_3x_4 - 57.853$,能够较好地反映 FV520B 应力腐蚀敏感指数随 H_2S 摩尔分数、 CO_2 摩尔分

数、温度、压力等腐蚀介质参数变化的规律,从模型中可以看出, H_2S 摩尔分数、温度对应力腐蚀敏感指数的影响较为显著,同时,4 种参数对应力腐蚀敏感指数产生交互作用。

表 4 应力腐蚀敏感指数回归模型
 Table 4 The regression model of stress corrosion sensitivity index

模型	显著性水平	检验值	P 值	复相关系数	剩余标准差	方程显著性	
一次型	0.05	2.1573	0.3409	0.901	17.3357	不显著	
		$y = 0.938x_1 + 0.15x_2 + 0.336x_3 + 0.605x_4 - 8.45$					
二次型	0.01	37.1808	0.1238	0.9973	4.1341	不显著	
		$y = 0.059x_1^2 + 0.0004x_3^2 - 0.029x_1x_3 + 0.318x_1x_4 + 0.001x_2x_3 - 4.65$					
交互型	一次型	0.01	1045.54	0.0235	0.9999	0.7816	显著
		$y = 4.785x_1 + 2.328x_3 - 0.067x_1x_3 + 0.002x_2x_3 - 0.14x_3x_4 - 57.853$					
	平方型	0.01	7.3120	0.2733	0.9866	9.2222	不显著
		$y = 2.749x_1 + 1.524x_2 + 0.249x_3 - 0.068x_1^2 - 0.022x_2^2 - 10.665$					

3 结 论

1) FV520B 钢在含 H_2S 和 CO_2 环境中具有明显的应力腐蚀倾向, H_2S 起主要腐蚀作用,应力腐蚀敏感指数随 H_2S 浓度的增加而增大,在本试验压力范围内,应力腐蚀敏感指数变化不大。

2) 通过对试样断口微观形貌观察可知, FV520B 在含 H_2S 、 CO_2 环境中,试样断口存在微小裂纹,随着 H_2S 浓度的增加,微小裂纹扩展形成二次裂纹,断口形貌呈现河流状,解理特征明显,呈现典型的脆性断裂特征。

3) 通过对应力腐蚀敏感指数的回归分析,得到 FV520B 应力腐蚀敏感指数与 H_2S 浓度、 CO_2 浓度、温度和压力等试验介质参数之间的交互型数学模型,表明 H_2S 浓度、温度对应力腐蚀敏感指数的影响较为显著,同时,4 种参数对应力腐蚀敏感指数产生交互作用。

参考文献:

[1] Fantechi F, Innocenti M. Chloride stress corrosion cracking of precipitation hardening S. S. impellers in centrifugal compressor—laboratory investigations and corrective actions [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2001, 8: 477–492.
 [2] NACE International Specific Technology Group 34 on Petroleum Refining and Gas Processing. Review of published

literature on wet H_2S cracking of steels through 1989 [R]. Houston: NACE Publication 8X294, 2003.
 [3] Fierro G, Ingo G M, Mancina F. XPS Investigation on AISI 420 stainless steel corrosion in oil and gas well environments [J]. *Materials Science*, 1990, 25 (2B): 1407–1415.
 [4] Bolmer P W. Polarization of iron in H_2S - NaHS buffers [J]. *Corrosion*, 1965, 21 (3): 69–75.
 [5] Liu Z Y, Wang X Z, Liu R K, et al. Electrochemical and sulfide stress corrosion cracking behaviors of tubing steels in a H_2S/CO_2 annular environment [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23: 1279–1287.
 [6] Srinivasan S, Kane B D. Experimental simulation of multiphase CO_2/H_2S systems [C] // NACE Corrosion 1999. Houston, 1999: 1168–1182.
 [7] 方开泰, 马长兴. 正交与均匀试验设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
 (Fang Kai-tai, Ma Chang-xing. Orthogonal and uniform experimental design [M]. Beijing: Science Press, 2001.)
 [8] Kane R D, Wilhelm S M. Status of standardization activities on slow strain rate testing techniques, slow strain rate testing for the evaluation of environmentally induced cracking: research and engineering applications [M]. Philadelphia: ASTM, 1993: 40–47.
 [9] 赵金洲. 我国高含 H_2S/CO_2 气藏安全高效钻采的关键问题 [J]. *天然气工业*, 2007, 27 (2): 141–144.
 (Zhao Jin-zhou. Safe and efficient drilling problem of high containing H_2S/CO_2 gas reservoir in our country [J]. *Natural Gas Industry*, 2007, 27 (2): 141–144.)