

石油用 S135 钻杆钢氢渗透与氢致滞后开裂行为

杨勇进¹, 李宗田², 庞晓露¹, 李建平², 高克玮¹

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘 要: 通过电化学渗氢技术与恒载荷拉伸试验方法, 研究了不同充氢电流密度下 S135 钻杆用钢的氢扩散系数、试样中的可扩散氢浓度及其氢致开裂门槛应力。结果表明, S135 钻杆用钢在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.25 g/L As_2O_3 溶液中电化学充氢后的可扩散氢浓度 C_0 与充氢电流密度的平方根 \sqrt{i} 成正比, 恒载荷条件下, 氢致开裂门槛应力 σ_{HIC} 随可扩散氢浓度的对数 $\ln C_0$ 的升高而下降。

关键词: S135 钻杆用钢; 氢渗透; 氢致开裂; 门槛应力

中图分类号: TG172.8

文献标识码: A

文章编号: 1005-748X(2009)11-0787-04

Hydrogen Permeation and Hydrogen Induced Cracking of Drill Pipe Steel S135

YANG Yong-jin¹, LI Zong-tian², PANG Xiao-lu¹, LI Jian-ping², GAO Ke-wei¹

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: Hydrogen permeation coefficient and diffusible hydrogen content in drill pipe steel S135 during cathodic charging with hydrogen were studied by an electrochemical method, and the hydrogen induced cracking (HIC) threshold stress of the steel was investigated using constant load tests. Experimental results showed that during dynamical charging of drill pipe steel S135 with hydrogen in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.25 g/L As_2O_3 solution, the concentration of diffusible hydrogen C_0 was directly proportional to cathodic current density i . The threshold stress σ_{HIC} decreased linearly with increasing logarithm of hydrogen concentration $\ln C_0$ in constant load tests.

Key words: drill pipe steel S135; hydrogen permeation; hydrogen induced cracking (HIC); threshold stress

0 引言

在酸性油气田勘探开发过程中, 石油钻具会接触各种腐蚀介质如泥浆、溶解氧、 H_2S 、 CO_2 、溶解盐类、各种酸类等, 它们绝大多数是含水环境。在这些环境中工作的各种钻具, 存在发生硫化氢应力腐蚀断裂的危险。当腐蚀介质中有硫化氢时, 因腐蚀产生的氢扩散进入钢中, 会引起管道钢产生氢致裂纹或氢鼓泡^[1], 在恒定的工作应力作用下, 也可能产生氢致滞后开裂。因此, 钻具硫化氢应力腐蚀断裂的本质是一种氢致开裂(HIC)。

S135 钻杆是油气田勘探开发过程中常用的钻具, 它的安全性对钻井的安全生产尤为重要。国内报道过多次钻具失效事故, 均属于氢致开裂^[2-4]。许多研究者对钻具的应力腐蚀开裂的研究多集中于

氧腐蚀方面。褚武扬等^[5]研究认为, 可以采用在特定电流下的动态充氢来模拟湿硫化氢环境。本工作采用溶液动态充氢的方法, 探讨了氢在 S135 钻杆用钢的氢渗透行为及氢致开裂门槛应力与氢渗透的关系。

1 试验方法

S135 钢用于油气田钻井的钻具, 是一种高强度, 高塑性合金钢, 据美国石油学会标准: API SPEC 5D 钻杆规范中第 3 章化学成分要求, 仅对有害元素硫、磷作了最大值的限制, 对其他元素未作要求。试验选用 S135 钻杆用钢化学成分如表 1 所示。材料原始热处理为 860 °C 油中淬火和 650 °C 高温回火的调质态。其显微组织为回火索氏体, 如图 1 所示。实测洛氏硬度为 36.5 HRC, 屈服强度和抗拉强度分别为 934 MPa 和 1 046 MPa, 符合 API 50D 标准 ($\sigma_{0.2} \geq 931$ MPa, $\sigma_b \geq 1\ 000$ MPa)。试样从成品管道上截取, 光滑拉伸试样截面积为 2 mm × 3 mm, 标

收稿日期: 2008-10-05; 修订日期: 2008-11-04

联系人: 杨勇进, 硕士研究生, bluenight009@163.com

距长度为 11 mm。氢渗透试验采用 $\phi 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 圆片试样。光滑拉伸试样表面经水砂纸逐级打磨至 2 000[#] 后,用丙酮和酒精清洗后吹干。氢渗透试样双面先用水砂纸磨至 2000[#] 后,机械抛光,经丙酮和酒精清洗后吹干。样品放入干燥皿中备用。

表 1 S135 钻杆用钢化学成分 (质量分数,%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ti
API 5D 标准				<0.04	<0.06				
实测	0.31	0.23	1.49	0.008	0.001	0.2	0.4	0.02	0.22

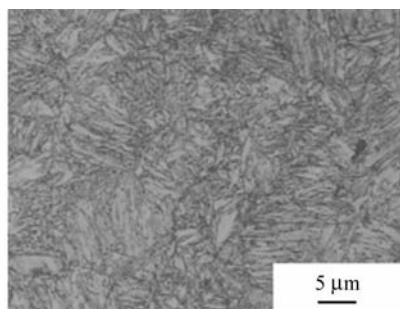


图 1 S135 钻杆用钢显微组织

氢渗透装置采用双电解池结构,如图 2 所示。圆片试样两边是两个互不相通的电解池。电解充氢时,试样处于充氢槽中的一面是阴极,通过电流 i 后,阴极上通过反应 $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$ 产生原子氢,它部分复合成分子氢放出,另一部分扩散进入试样内部。试样处于扩氢槽的一面是阳极,当加上阳极恒定电位后,从阴极面扩散来的氢原子被电离,即 $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$,从而产生阳极电流 I 。经过一段时间后,阴极面产生的原子氢在到达阳极面后全部被电离,这时阳极电流 I 达到最大值,称为稳态电流,用 I_∞ 表示。氢渗透试验时,氢渗透圆片试样经过打磨抛光后进行镀镍处理,然后将充氢面的镍层磨去。将试样置于两电解池之间,充氢槽电解池的溶液为 0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ g/L As}_2\text{O}_3$,扩氢槽电解池溶液为 0.2 mol/L NaOH。在室温条件下,测量阳极电流 I 随时间的变化曲线(即氢渗透曲线),由此可求出氢扩散系数 D 以及进入试样的可扩散氢浓度 C_0 ^[1],即

$$D = \frac{L^2}{6t_{0.63}} \quad (1)$$

$$C_0 = 1.31 \times 10^{-6} \frac{I_\infty L}{DS} \quad (2)$$

式中: L 为试样厚度,cm; I_∞ 为饱和阳极电流, μA ; $t_{0.63}$ 为氢渗透曲线上与 $I=0.63 I_\infty$ 所对应的时间,s; S 为试样阳极端面积,1.77 cm²。在室温条件下,一组光滑拉伸试样加不同的恒载荷 σ 后,在 0.5

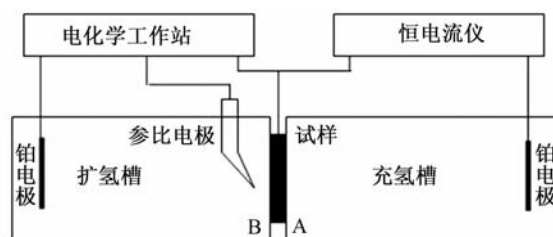


图 2 氢渗透试验装置

mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ g/L As}_2\text{O}_3$ 溶液中进行充氢,充氢电流密度分别为 0.2、0.3、0.5、0.7 mA/cm² 和 1 mA/cm²。记录每一试样的滞后断裂时间 t ,由 $\sigma-t$ 曲线可获得不同充氢电流 i 下的氢致断裂门槛应力 σ_{HIC} ^[6]。

2 试验结果与分析

2.1 充氢电流密度与扩散系数及氢浓度的关系

S135 钻杆用钢在不同充氢电流密度下,用氢渗透法测得相应扩散系数和可扩散氢浓度如表 2 所示。由表 2 可知,随着充氢电流密度的增大,S135 钢的氢扩散系数变化不大,均值为 $(1.32 \pm 0.06) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。试样中可扩散氢浓度 C_0 随着电流密度的增大而逐渐增大, C_0 与 \sqrt{i} 呈线性关系,如图 3 所示。即

$$C_0 = -0.29 + 7.69\sqrt{i} \quad (3)$$

表 2 不同充氢电流密度下 S135 钻杆钢的氢渗透试验结果

$i, \text{mA}/\text{cm}^2$	$D, 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	$C_0, 10^{-6}$	$\sigma_{\text{HIC}}, \text{MPa}$
0.2	1.27	2.97	549
0.3	1.41	3.46	513
0.5	1.35	5.51	483.8
0.7	1.25	6.28	468
1	1.33	7.15	459

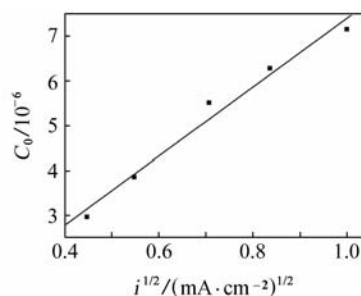


图 3 S135 钻杆用钢可扩散氢浓度与充氢电流密度的关系

2.2 氢致开裂门槛应力与可扩散氢浓度的关系

当充氢电流密度分别为 0.2、0.3、0.5、0.7 mA/cm² 和 1 mA/cm² 时,S135 钻杆用钢在恒载荷

作用之下断裂时间 t 与外加载荷 σ 的关系如图 4 所示。试验中设定不发生氢致滞后断裂的时间为 100 h。由图 4 可以求出 S135 钻杆用钢在不同充氢电流密度下的氢致开裂门槛应力 σ_{HIC} , 其结果也列于表 2。 σ_{HIC} 随可扩散氢浓度的升高而下降, σ_{HIC} 随 $\ln C_0$ 的变化如图 5 所示。由图 4 可以看出, σ_{HIC} 随 $\ln C_0$ 呈线性变化, 其关系可用式(4)表示:

$$\sigma_{\text{HIC}} = 662 - 105 \ln C_0 \quad (4)$$

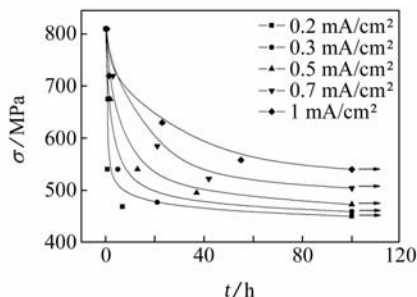


图 4 S135 钢在动态充氢恒载荷作用下断裂时间与外加载荷的关系

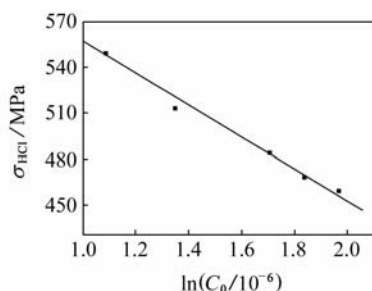


图 5 S135 钢氢致开裂门槛应力 σ_{HIC} 随 $\ln C_0$ 的变化关系

2.3 讨论

在恒载荷试验中, 当充氢电流密度大于 1 mA/cm^2 时 ($< 2 \text{ mA/cm}^2$), 试样在极低应力条件下在很短时间内就会发生断裂, 无法测量出门槛应力。通过预充氢慢拉伸试验发现, 当充氢电流密度较大 (2 mA/cm^2) 时, 断口上出现大量二次裂纹, 如图 6 所示。在高的电流密度下电解充氢时, 充氢过程产生氢致微裂纹, 它和是否存在外加应力无关, 也不需要滞后时间, 是由于氢压等于原子键合力 (σ_{th}) 时, 导致原子键断裂而形成的微裂纹, 从而使材料产生不可逆氢脆, 使得材料在低应力条件下即发生断裂。

透射电镜原位观察表明, 各种断裂过程均是以位错发射和运动为先决条件。裂尖发出位错后保持恒载荷, 即形成无位错区, 它是弹性区, 其中应力可以很大, 当应力等于原子间键合力时将导致纳米尺寸的微裂纹在无位错区(包括原裂尖)形核。如存在

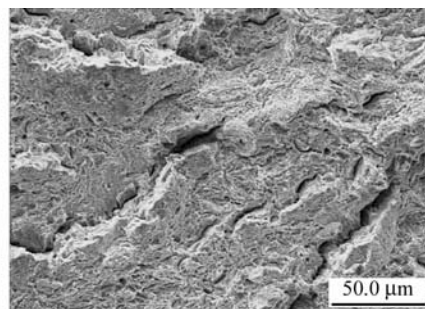


图 6 2 mA/cm^2 预充氢时慢拉伸断口的 SEM 像

氢, 则在低的外载荷下, 氢就能促进位错发射、运动, 当氢促进位错发射、运动达到临界状态时, 无位错区中的应力集中将等于被氢降低了的原子键合力, 从而导致微裂纹的形核^[7]。由此可知, 在恒定的外载荷 (σ) 下, 氢通过应力诱导扩散富集以及位错迁移氢富集而达到临界值 (C_{th}), 这是氢致开裂的关键。因为只有当局部氢含量足够高(达到 C_{th}) 时, 在低的外应力下才能使位错发射、增殖和运动达到临界状态, 也只有当局部氢含量足够高时, 才能使原子键合力 (σ_{th}) 大幅度降至 $\sigma_{\text{th}}(\text{H})$, 从而使局部应力集中(如位错塞积群前端或无位错区中)等于 $\sigma_{\text{th}}(\text{H})$, 引起氢致微裂纹的形核、扩展, 直到断裂。

在恒载荷试验中, 由于时间很长, 且载荷恒定, 这时氢在应力诱导下产生富集, 当时间足够长后, 稳态氢浓度 C_0 为^[6,8]:

$$C_0 = C_0 \exp(\sigma_{\text{th}} \bar{V}_{\text{H}} / RT) \quad (5)$$

式中: \bar{V}_{H} 为氢的偏摩尔体积。对光滑拉伸试样, 在弹性条件下, $\sigma_{\text{th}} = \sigma/3$ 。但在动态充氢时, 由于氢促进位错发射、运动, 即使外应力 σ 很小, 仍能发生塑性变形。在恒应力 σ 下, 随着氢致塑性变形的发展, 局部地区的应力由于应力集中变为 $\alpha\sigma$ (α 为应力集中系数), 则:

$$C_0 = C_0 \exp(\alpha \sigma_{\text{th}} \bar{V}_{\text{H}} / 3RT) \quad (6)$$

随着外加恒应力升高, C_0 急剧升高, 当它等于临界值 C_{th} 后, 局部地区的原子键合力大幅度下降, 从而导致裂纹形核、扩展, 这时的外应力就是氢致断裂门槛应力 σ_{HIC} , 即:

$$C_{\text{th}} = C_0 \exp(\alpha \sigma_{\text{HIC}} \bar{V}_{\text{H}} / 3RT) \quad (7)$$

由此可得:

$$\sigma_{\text{HIC}} = A - B \ln C_0 \quad (8)$$

式(8)中 $A = B \ln C_{\text{th}}$, $B = 3RT / \alpha \bar{V}_{\text{H}}$ 。这个方程形式上和式(4)相同。由此可知, 恒载荷条件下一旦氢富集到达临界值 C_{th} , 氢促进局部塑性引起的应力集中就会等于被氢降低了的原子键合力, 原子键断裂, 从

而引起氢致开裂。

3 结论

(1) S135 钻杆用钢在溶液中电解充氢时,试样的氢扩散系数随充氢电流密度变化不大,其均值为 $(1.32 \pm 0.06) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

(2) 试样中可扩散氢浓度随充氢电流密度的增大而上升,可扩散氢浓度 C_0 与充氢电流密度的平方根 \sqrt{i} 成正比,拟合为: $C_0 = -0.29 + 7.69\sqrt{i}$ 。

(3) 试样的氢致开裂门槛应力 σ_{HIC} 随可扩散氢浓度对数 $\ln C_0$ 升高而下降,拟合为: $\sigma_{\text{HIC}} = 662 - 105 \ln C_0$ 。

参考文献:

- [1] 褚武扬, 乔利杰, 陈奇志, 等. 断裂与环境断裂[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 82—100.
- [2] 李鹤林. G105 钻杆断裂分析[J]. 理化检验-物理分册

[J]. 1983, 19(3): 45—50.

- [3] 解仲英, 冯耀荣. 钻杆螺纹接头纵裂与穿刺失效分析[J]. 石油机械, 1996, 24(3): 14—17.
- [4] 冯耀荣, 李鹤林. 石油钻具的氢致应力腐蚀及预防[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(1): 57—59.
- [5] 褚武扬, 吕荣邦, 乔利杰, 等. 油井管钢氢致开裂门槛值研究[J]. 金属学报, 1998, 34(10): 1077—1083.
- [6] Li H L, Gao K W, Qiao L J, et al. Strength effect in SCC of high strength steel in aqueous solution corrosion[J]. Corrosion, 2001, 57(2): 295—299.
- [7] Lv H, Li M D, Zhang T C, et al. Hydrogen-enhanced dislocation emission, motion and nucleation of hydrogen-induced creaking for steel[J]. Science in China, 1997, 40E: 530—533.
- [8] Su Y J, Wang Y B, Chu W Y. Chemisorption-facilitated dislocation emission and motion, and induced nucleation of brittle nanocrack[J]. Science in China, 1997, 40E: 661—665.

(上接第 786 页)

3 结论

(1) 在本试验条件下,随着 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 的升高, SM 80SS 钢的腐蚀速率呈先增大后减小的趋势,腐蚀程度为中轻度腐蚀。

(2) 在本试验条件下,低 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 时,以 CO_2 腐蚀为主, SM 80SS 钢腐蚀产物膜主要由少量 $\text{FeS}_{0.9}$ 和大量 FeCO_3 组成,致密、颗粒细小,随着 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 的增大,颗粒变得粗大、疏松,但是,随着 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 的继续增大,又变得颗粒细小均匀、致密起来。

(3) 在本试验条件下,高 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 时,以 H_2S 腐蚀为主, $\text{FeS}_{0.9}$ 逐渐全部转变为更致密的 FeS , FeS 的生成较大程度阻碍了 FeCO_3 的生成,腐蚀产物膜主要由 FeS 组成。

(4) 在本试验条件下,虽然 Cl^- 浓度很高,但随着 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 的升高, SM 80SS 钢始终未发生局部腐蚀,腐蚀形式均为均匀腐蚀,亦即,试样表面生成的腐蚀

产物膜对基体金属的局部腐蚀有较好的抑制作用。

参考文献:

- [1] 张承中. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 105.
- [2] Fierro G, Ingo G M, Mancla Fi. XPS-investigation on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-Cl}^-$ environment [J]. Corrosion, 1989(10): 814.
- [3] Masamura K, Hashizume S, Sakai J. Polarization behavior of high-Aaloy OCTG in CO_2 environment as affected by chlorides and sulfides[J]. Corrosion, 1987 (6): 359.
- [4] 周计明. 油管钢在含 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 高温高压水介质中的腐蚀行为及防护技术的作用[D]. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2002: 26.
- [5] 周卫军, 严密林, 王成达. N80 抗硫油管钢在含 CO_2 、微量 H_2S 及高浓度 Cl^- 腐蚀介质中的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(3): 192—195.