

引文: 宁元星, 刘翠伟, 李玉星, 等. 长周期临氢服役管材适应性评价[J]. 油气储运, 2024, 43(10): 1118-1128.

NING Yuanxing, LIU Cuiwei, LI Yuxing, et al. Evaluation on pipeline steel adaptability for extended hydrogen-contacting service[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2024, 43(10): 1118-1128.

长周期临氢服役管材适应性评价

宁元星¹ 刘翠伟¹ 李玉星¹ 宋明¹ 张慧敏¹ 陈曲儿¹ 朱梦泽¹ 彭世焱² 陈俊文³

1. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院·山东省油气储运安全重点实验室; 2. 国家管网集团科学技术研究总院分公司;
3. 中国石油工程建设有限公司西南分公司

摘要:【目的】随着氢能资源集中供给与市场需求的快速增长,利用长输管道实现大规模输氢因其可观的经济效益,成为未来氢能源供应的主要发展趋势。但在管道服役过程中,氢原子进入管线钢后可能诱发多种形式的氢损伤,从而导致管道失效,需评价长周期服役管材对氢的适用性。【方法】采用 X 射线衍射仪对服役管道内表面腐蚀产物进行分析,随后采用超声波与 X 射线数字成像对管段进行无损检测;结合电子背散射衍射分析,开展了气相原位氢渗透试验,探究服役管材中的氢渗透行为;最后开展了不同掺氢比条件下的慢应变速率拉伸试验与疲劳裂纹扩展试验,分析了氢对服役 20 钢拉伸及疲劳性能的影响。【结果】服役 20 钢内表面存在腐蚀,腐蚀产物成分主要为 Fe_2O_3 与 Fe_3O_4 ;由于服役管线压力波动较小,交变载荷作用不明显,服役管段未检测出缺陷波,无内表面裂纹或埋藏裂纹;晶粒尺寸较小,大角度晶界占比为 91.7%,均匀分布的氢陷阱能够有效降低其氢脆敏感性。【结论】20 钢在掺氢比为 10% 环境中的氢致脆化系数已超过 25%,塑性性能明显劣化,大应力载荷条件下更容易发生氢致脆断,但其疲劳裂纹扩展速率在不同掺氢比环境中提升并不明显,且氢脆敏感性随掺氢比变化的敏感程度较低,在临氢环境中具有较好的抗疲劳性能。(图 11,表 3,参 45)

关键词: 纯氢管道;长周期;适应性评价;20 钢;大角度晶界;氢陷阱

中图分类号: TE832

文献标识码: A

文章编号: 1000-8241(2024)10-1118-11

DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2024.10.005

Evaluation on pipeline steel adaptability for extended hydrogen-contacting service

NING Yuanxing¹, LIU Cuiwei¹, LI Yuxing¹, SONG Ming¹, ZHANG Huimin¹, CHEN Qu'er¹, ZHU Mengze¹,
PENG Shiyao², CHEN Junwen³

1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China)/Shandong Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Safety; 2. PipeChina Institute of Science and Technology; 3. Southwest Branch of China Petroleum Engineering Construction Co. Ltd.

Abstract: 【Objective】The centralized supply of hydrogen resources and the rapid growth in market demand have made large-scale hydrogen transportation via long-distance pipelines a promising trend for future hydrogen energy supply, given its significant economic advantages. However, during pipeline operation, hydrogen atom permeation in pipeline steel may cause various forms of hydrogen-related damage, resulting in pipeline failure. Therefore, it is essential to evaluate the pipeline steel adaptability for extended hydrogen-contacting service. 【Methods】An X-ray diffractometer was used to analyze corrosion products on the inner surface of the pipeline in service, followed by nondestructive testing using ultrasonic waves and digital X-ray imaging. The hydrogen permeation behavior was investigated through in-situ gas phase permeation tests combined with electron backscatter diffraction analysis. Finally, slow strain rate tensile tests and fatigue crack propagation tests were conducted at varying hydrogen blending ratios to assess the impact of hydrogen on the tensile and fatigue properties of 20 steel in service. 【Results】Corrosion was observed on the inner surface of 20 steel in service, primarily consisting of iron oxide and ferroferric oxide. Due to minimal pressure fluctuations and the insignificant effect of alternating loads, no flaw waves were detected in the pipeline segment, and no internal surface or buried cracks were found. The grain size was small, with high-angle grain boundaries accounting for 91.7%. The uniformly distributed hydrogen traps effectively reduced the sensitivity to hydrogen embrittlement. 【Conclusion】The hydrogen-induced embrittlement coefficient of 20 steel at a 10% hydrogen blending ratio exceeds 25%, indicating significant degradation of

plasticity and a higher likelihood of embrittlement under high-stress loading conditions. However, the fatigue crack propagation rate remains largely unaffected across different hydrogen blending ratios, indicating low sensitivity of hydrogen embrittlement to the change of hydrogen blending ratio. Consequently, the steel demonstrates a good fatigue property in hydrogen-contacting environments. (11 Figures, 3 Tables, 45 References)

Key words: pure hydrogen pipeline, extended service, adaptability evaluation, 20 steel, high-angle grain boundary, hydrogen trap

当前,碳中和已成为全球共识,已有 130 多个国家与地区作出在 21 世纪中叶或之前实现碳中和的重大发展战略承诺^[1-3]。为加快实现经济社会的高质量发展,世界主要大国都已完成氢能产业发展规划的制订。由于碳钢具有良好的可焊性、优异的机械性能以及相对低廉的成本,钢制管道运输在氢能资源集中供给方面逐渐成为未来长距离运输的主要途径^[4-6]。当管线钢暴露在富氢环境中时,氢气分子通过吸附解离机制在靠近管线钢外表面处分解成氢原子^[7],氢原子可以在 Fe(100)晶面的顶位、两折交叉桥位及 4 折穴位吸附^[8],随后渗透进入管线钢的内表面发生扩散、聚集,引发氢致开裂(Hydrogen Induced Cracking, HIC)^[9]、氢鼓泡^[10]或严重的机械性能劣化^[11-12],即氢脆(Hydrogen Embrittlement, HE)^[13-14]。管线钢本身存在大量氢陷阱^[15],进入钢中的氢原子被晶体缺陷(如空位^[16]、位错^[17]、晶界^[18])与第二相(夹杂物^[19])等氢陷阱通过氢应变场相互作用吸引,产生局部氢聚集,从而导致管道失效。针对氢环境下管线钢的相容性问题,国内外学者开展了广泛研究。关于管线钢材料的氢脆敏感性尚无统一判定标准,目前较受认可的氢脆敏感性试验方法包括氢渗透试验、慢应变速率拉伸(Slow Strain Rate Tensile, SSRT)试验、断裂韧性试验、疲劳裂纹扩展速率试验等。在制备试样时,通常采用电化学充氢模拟氢环境,为更接近实际的管输工况,学界逐步开始使用气相充氢^[20-24]。

当前,全球纯氢管道总里程已超过 5 000 km,在国外,美国与欧洲部分国家早在 20 世纪即已有纯氢管道投产运行^[25],输氢技术较为成熟。与之相比,中国纯氢管道规模较小,与油气管道差距巨大,里程仅约 400 km^[26-27],长周期运行的纯氢管道仅有 3 条,全部由中国石化建设,其中湖南石化(巴陵石化)的巴陵—长岭纯氢管道是迄今中国已建最长氢气输送管道^[3],已平稳运行 9 年。虽然截至目前尚未有实际投产运行的氢气管道发生管体开裂等失效的相关报道,但并不代表管道没有发生氢损伤的风险^[28-30]。

目前,国内外开展管线钢材料氢相容性评价通常只针对未服役材料,研究时将材料放置在氢环境下,进行一段时间的预充氢,未考虑管输工况条件下氢与材料的长周期相互作用及影响,关于管线钢材料在临氢环境长周期服役条件下的适应性鲜有公开数据和相关报道,缺乏针对长周期纯氢环境下的服役管线钢氢损伤即适应性评价的试验数据。在此,以湖南石化某 20 钢制纯氢管道为研究对象,开展临氢环境下的原位渗透、慢应变速率拉伸、疲劳裂纹扩展试验,结合电子背散射衍射(Electron Back Scatter Diffraction, EBSD)对材料的显微结构分析,利用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对拉伸断口形貌进行分析,开展长周期纯氢管输服役条件下管材的氢适应性评价研究,以期对纯氢/掺氢管线的安全服役提供理论指导。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

长周期服役 20 钢取自湖南石化(巴陵石化)巴陵—长岭纯氢输送管道,其材料的金相组织以多边形铁素体与珠光体为主。根据气态氢渗透法加工氢渗透圆片试样;慢应变速率拉伸试验所用光滑棒状试样与疲劳裂纹扩展试验所用紧凑拉伸(Compact Tension, CT)试样分别根据 GB/T 228.1—2021《金属材料 拉伸试验 第 1 部分:室温试验方法》、GB/T 6398—2017《金属材料 疲劳实验 疲劳裂纹扩展方法》进行加工(图 1)。依次采用 240 目、600 目砂纸打磨各试样表面至无机加工痕迹,使用丙酮除去油污,以去离子水去除试样表面杂质,使用无水乙醇去除水渍后干燥备用。

1.2 服役管道检测

1.2.1 表面检测

纯氢管道在长期服役过程中,其结构完整性会受到地质灾害、腐蚀、疲劳、蠕变等多种因素的影响^[31]。目视观察服役 20 钢管段内外表面宏观缺陷并测量壁

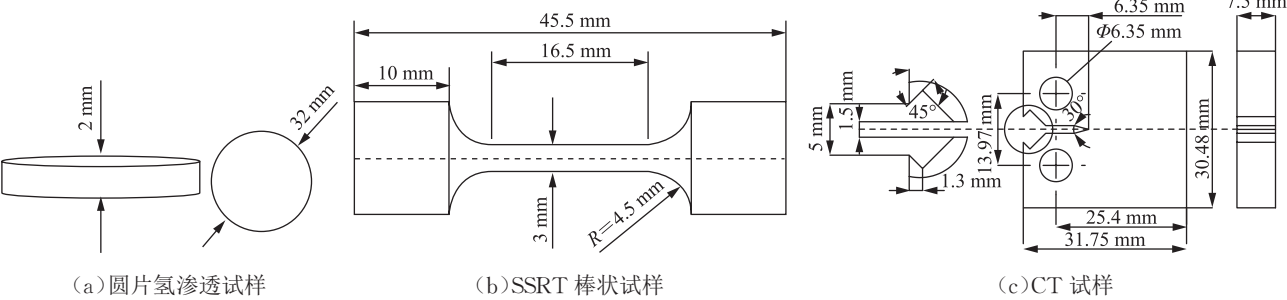


图 1 临氢环境试验试样尺寸图
Fig. 1 Dimensions of specimens for tests in hydrogen-contacting environment

厚,采用 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD)对管道内表面形成的腐蚀产物进行物相组成分析。

1.2.2 无损检测

管线钢与氢气在管输运行工况条件下的相容性和适应性是近年石油化工领域最受关注的话题^[4,20]。管道在临氢环境中长期服役可能产生氢损伤,目视观察无法检测材料的内部缺陷,通常需采用无损检测,对管道及焊缝内部的结构、状态、缺陷种类及其分布进行检查。采用超声检测与 X 射线成像检测对服役 20 钢进行检测。其中,超声波检测参照 NB/T 47013.3—2015《承压设备无损检测 第 3 部分:超声检测》,依据 A 型脉冲反射直接接触法,采用 GE USM GO+ 超声波探伤仪(表 1)进行;X 射线成像检测参照标准 NB/T 47013.11—2015《承压设备无损检测 第 11 部分:X 射线数字成像检测》,采用 HS-XY450 工业 X 射线探伤机(表 2)进行。

表 1 超声波检测参数设置表
Table 1 Parameter settings of ultrasonic testing

耦合剂	扫查灵敏度	试块	传输补偿/dB	扫查速度/(mm·s ⁻¹)
机油	80%-6 dB	CSK-IA	6	不高于 150

表 2 X 射线成像检测参数设置表
Table 2 Parameter settings of X-ray imaging detection

焦点尺寸/mm	焦距/mm	管电压/kV	管电流/mA	灰度值	采集时间/s
5.5	1 000	300	5	4 500~7 500	6.6

1.3 显微组织分析

沿轧制方向截取尺寸为 10 mm×5 mm×5 mm 的试样,采用机械抛光+振动抛光的方法制备 EBSD 分析试样。采用砂纸将试样逐级打磨至 2 000 目,机械抛光采用真丝丝绒抛光布和 1 μm 的金刚石研磨膏,抛光时间为 10 min;振动抛光采用标乐 VibroMet 2 抛光机,振动频率为 7 200 r/s,抛光时间为 6 h。使用 TSL OIM 软件对原始 EBSD 数据进行后处理,评估

试样的铁素体晶粒尺寸、晶粒取向偏差、晶界及塑性应变等信息。

1.4 气相氢渗透试验

氢渗透试验采用自行设计的高压原位气相氢渗透试验系统(图 2)进行,试验装置基于 Devanathan-Stachurski 双电解池,将充氢侧替换为高压釜,在釜中模拟临氢环境,实现氢渗透动力学参数的测试^[32-33]。氢渗透试验中氢分压分别为 0.4 MPa、0.8 MPa、2.0 MPa、4.0 MPa,试验温度控制为室温(20 ℃)。试验过程中,电化学工作站实时记录电流-时间曲线。

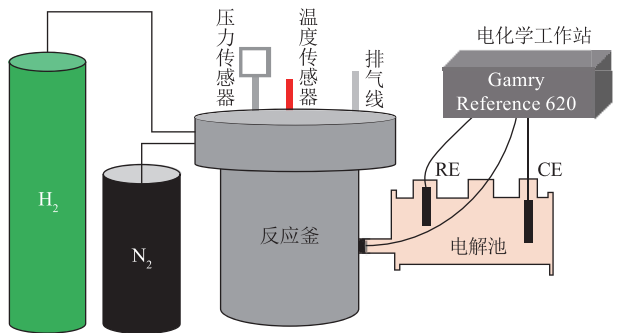


图 2 高压原位气相氢渗透测试系统示意图
Fig. 2 Schematic diagram of high pressure in-situ gas phase hydrogen permeation test system

采用 Fourier 法计算氢在服役 20 钢中的扩散系数,其表达式为:

$$D = -\frac{kL^2}{\pi^2} \quad (1)$$

式中: D 为氢扩散系数, cm^2/s ; t 为时间, s ; k 为 $\ln(1 - i_t/i_\infty) - t$ 曲线的斜率^[22, 33-34], 其中 i_t 、 i_∞ 分别为瞬态、稳态电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; L 为氢渗透试样的厚度, cm 。

采用 Fick 第一定律计算试样表面吸附氢浓度:

$$C_0 = \frac{i_\infty L}{DF} \quad (2)$$

式中: C_0 为吸附氢浓度, mol/cm^3 ; F 为法拉第常数, 取 $96\,485\text{ C}/\text{mol}$ 。

由于金属管道内部存在多种类型的氢陷阱,通过实验计算得到的氢扩散系数低于理想晶格氢扩散系数,氢扩散过程的延迟与氢陷阱密度相关,其表达式为:

$$N_T = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_L}{D} - 1 \right) \quad (3)$$

式中: N_T 为氢陷阱密度, mol/cm^3 ; D_L 为理想晶格氢扩散系数,取 $1.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

1.5 慢应变速率拉伸试验

SSRT 试验采用 CORTEST 拉伸机进行,试验总压为 4 MPa,试验温度为 20 °C。试验前,将各试样分别静置于掺氢比为 0、10%、20%、50%、100% 的环境中 12 h,随后以 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率开始试验,记录位移-载荷曲线。试验完成后,使用 TESCAN MIRA LMS 型扫描电镜观察断面,采用断面收缩率损失比量化试验材料的氢脆敏感程度^[20,35],其表达式为:

$$I_Z = \frac{Z_0 - Z_H}{Z_0} \quad (4)$$

式中: I_Z 为氢致脆化系数; Z_0 为氮气环境中试样的断面收缩率; Z_H 为含氢环境中试样的断面收缩率。

1.6 疲劳裂纹扩展试验

疲劳裂纹扩展试验采用百若 HSC-50E 试验机进行,试验总压、试验温度以及掺氢比条件与 1.5 节相同。首先在空气中采用恒幅加载与恒 K 控制相结合的加载方法对 CT 试样预制裂纹,加载频率为 1 Hz,预制裂纹长度约为 1.52 mm。正式试验采用恒幅加载,频率为 1 Hz,应力比为 0.1。采用柔度法测量裂纹长度,并通过 COD 规对张开口位移进行测量。采用疲劳裂纹扩展速率比率 (Fatigue Crack Growth Rate Ratio, FCGRR) 对服役 20 钢的氢脆敏感性进行量化,其表达式为:

$$R_{\text{FCGRR}} = \frac{(da/dN)_{\text{H}_2}}{(da/dN)_{\text{N}_2}} \quad (5)$$

式中: R_{FCGRR} 为疲劳裂纹扩展速率比率; $(da/dN)_{\text{H}_2}$ 、 $(da/dN)_{\text{N}_2}$ 分别为含氢环境、氮气环境中材料的疲劳裂纹扩展速率, $\text{mm}/\text{次}$ 。

2 结果与讨论

2.1 服役管道检测

2.1.1 内外表面检测

目视检查结果显示,管段外表面防腐涂层部分区

域破损,涂层裸露表面存在划痕,无明显腐蚀穿孔与表面凹坑缺陷;管道内表面无涂层,呈凹凸不平的粗糙面,存在大面积腐蚀(图 3)。采用 XRD 对管道内壁腐蚀产物成分进行表征分析,经与标准卡片对比,产物成分主要为铁氧化物,以 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 为主,此外还包括 $\gamma\text{-FeOOH}$ (纤铁矿)、 $\alpha\text{-FeOOH}$ (针铁矿) 两种羟基氧化铁同质异构体(图 4)。纯氢管道中不可避免的含有 O_2 、 H_2O 等少量杂质,导致电化学腐蚀并生成铁氧化物腐蚀产物,但未造成明显壁厚减薄和



(a) 外表面形貌



(b) 内表面形貌

图 3 巴陵—长城纯氢输送管道宏观形貌图
Fig. 3 Macroscopic morphology of Baling-Changling pure hydrogen transportation pipeline

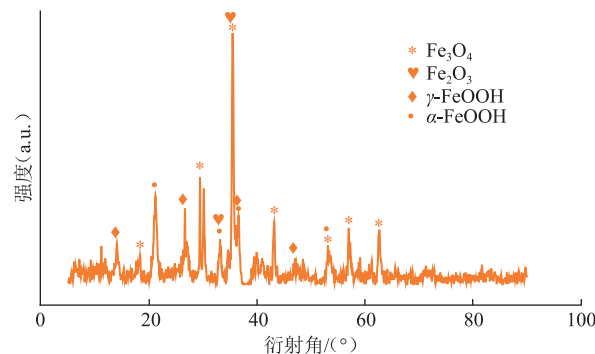


图 4 服役 20 钢内表面腐蚀产物 XRD 图谱
Fig. 4 XRD spectrum of corrosion products on the internal surface of 20 steel in service

穿孔。腐蚀产物膜会显著影响渗氢扩散过程,进而影响管材的氢脆敏感性。现有研究表明,铁氧元素组成的氧化膜能够降低 X80 钢的氢脆敏感性,其中 Fe_2O_3 对氢脆敏感性的抑制效果最好^[36]。此外,低碳钢表面形成的 Fe_3O_4 对氢渗透同样也有明显的阻碍作用,具有良好的抗氢脆性能^[37]。结合纯氢管道安全运行经验,服役 20 钢制管道内壁的 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 腐蚀产物具有良好的抗氢渗透性,起到了氢阻断效果。

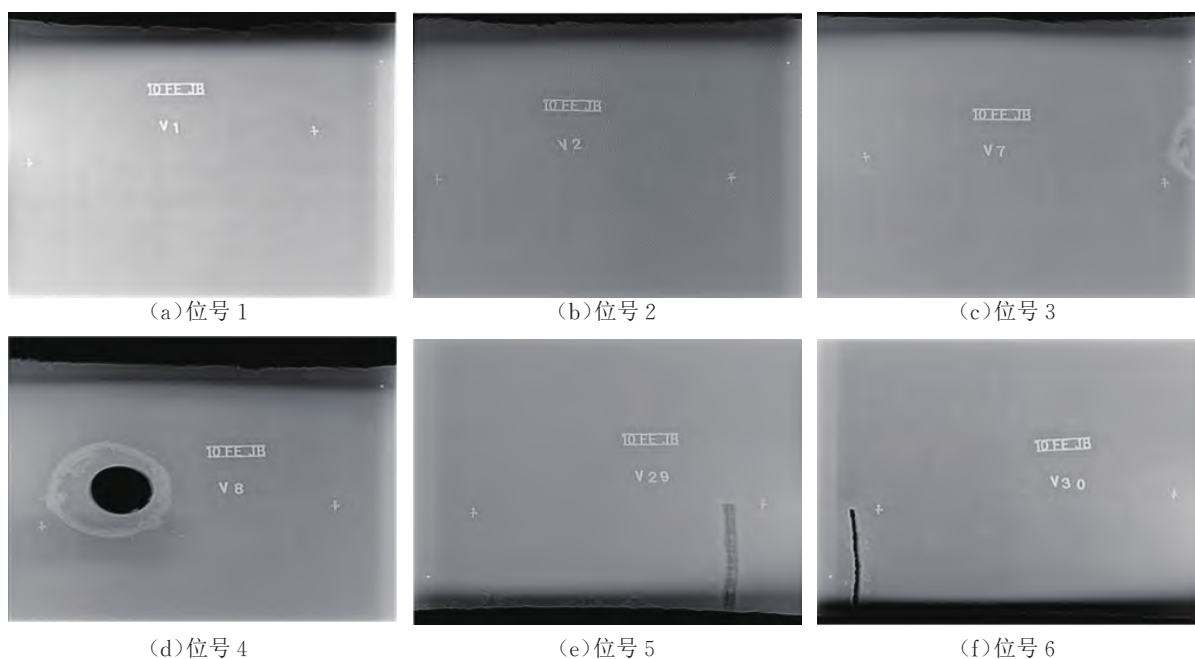


图 5 20 钢制输氢管道 X 射线数字成像图

Fig. 5 Digital X-ray imaging of 20 steel hydrogen transportation pipeline

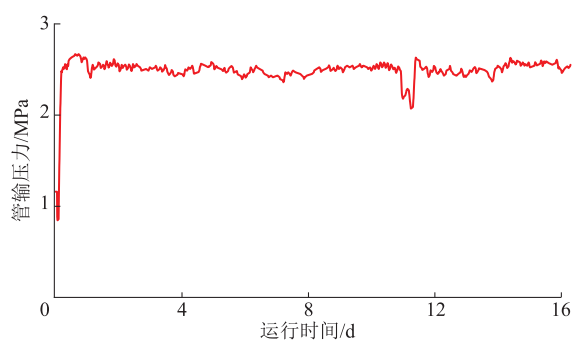


图 6 20 钢制输氢管道运行压力变化曲线

Fig. 6 Operating pressure change curve of 20 steel hydrogen transportation pipeline

2.2 EBSD

由扫描试验材料轧向-横向(RD-TD)平面得到的EBSD结果可知(图7),服役20钢晶粒尺寸较小,具有较高密度的大角度晶界(High-Angle Grain Boundaries, HAGBs)。采用等效直径统计晶粒尺寸,服役管材的平均晶粒尺寸为 $6.3 \mu\text{m}$, 平均晶粒

2.1.2 无损检测

超声波探伤检测采用重叠扫查的方式进行,探头宽度重叠率不小于 15%,未检测出缺陷波。X 射线成像采用双壁单影的透照方式进行,探测器成像尺寸为 $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$,成像图中无内表面裂纹或埋藏裂纹(图5)。据巴陵—长岭输氢管道现场资料显示,纯氢管道实际管输压力较低(通常低于 3 MPa),且管道压力波动较小(图6),交变载荷作用影响不明显,材料内部未产生氢富集,因此服役 20 钢无氢致开裂现象。

面积为 $21.8 \mu\text{m}^2$ 。计算晶界角度分布,服役 20 钢的 HAGBs 占比为 91.7%,而小角度晶界(Low-Angle Grain Boundaries, LAGBs)占比仅为 8.3%。晶界作为典型的氢陷阱,可有效捕获氢,降低氢在材料中的扩散速率^[22]。从取向图(Orientation Map, OM)中可以看出,服役 20 钢微区组织存在约为 40% 的体心立方结构密排面,具有明显的择优取向,一定程度上也会阻碍氢的扩散。Kernel 平均取向差图(Kernel Average Misorientation, KAM)与晶粒取向扩展图(Grain Orientation Spread, GOS)显示服役 20 钢位错密度较低,具有均匀的应变分布。

2.3 氢渗透性能

由服役 20 钢的渗氢电流密度-时间曲线(图8)可知,随着氢分压增大,氢穿透时间逐渐缩短,氢渗透稳态电流密度逐渐增大。金属材料的氢扩散系数理论上为定值,主要受材料中氢原子在扩散过程中相互作用

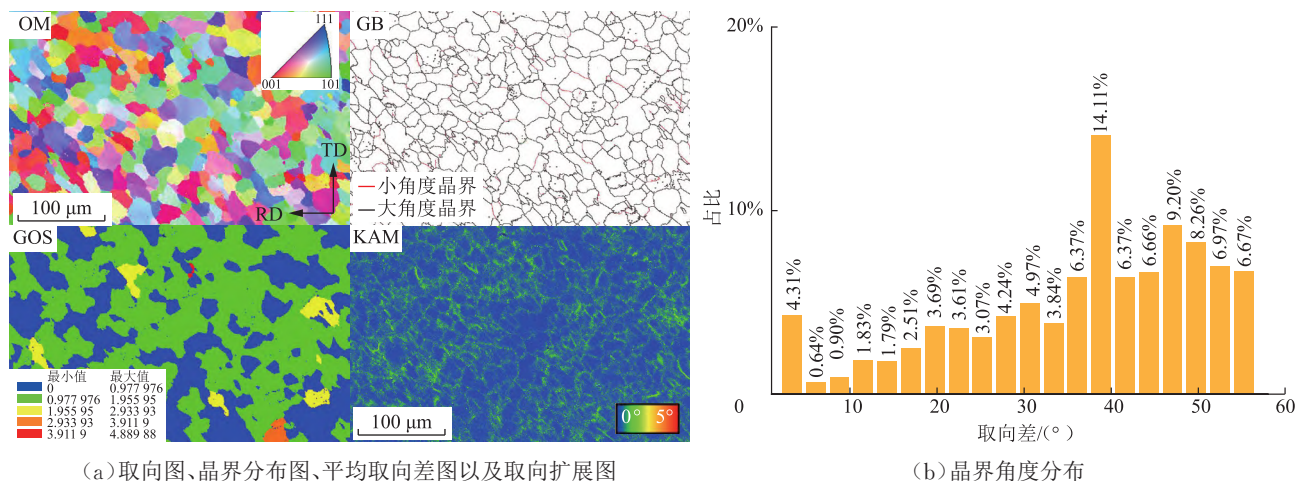


图 7 输氢管道服役 20 钢 EBSD 结果图
Fig. 7 EBSD results of 20 steel hydrogen transportation pipeline in service

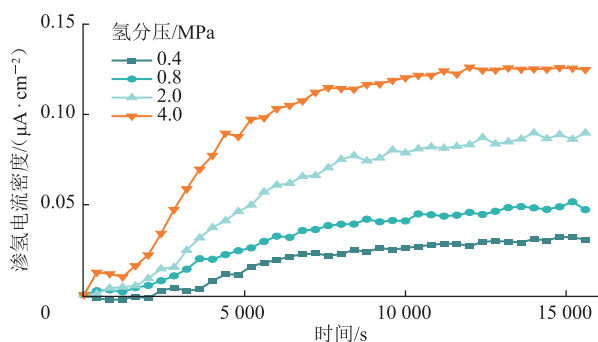


图 8 不同氢分压下服役 20 钢的氢渗透曲线
Fig. 8 Hydrogen permeation curves of 20 steel in service under varying hydrogen partial pressures

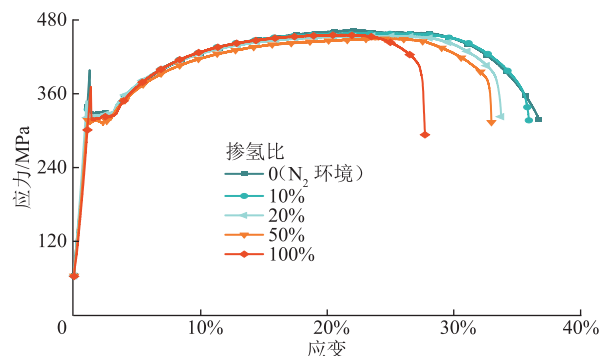
和氢陷阱的影响^[32]。通过计算试验材料的氢渗透动力学参数(表 3)可知,服役 20 钢的氢扩散系数均值为 $1.104 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,基本不受氢分压的影响。晶界与位错对氢扩散的影响较为复杂^[38-40],具有氢扩散通道与氢陷阱的双重作用。结合 EBSD 结果可知,较小的晶粒尺寸与较高含量的 HAGBs 是导致服役 20 钢氢扩散系数较低的重要原因,其晶界表现出强氢陷阱作用。氢在材料内的扩散系数越小,相同时间内扩散到材料高应变区的氢含量越小^[41],结合现场纯氢管道安全运行经验和无损检测结果,服役 20 钢管道表面及内部均无显著缺陷,氢原子无法在缺陷处大量聚集^[42-43],降低了氢致裂纹产生的可能。

表 3 服役 20 钢氢渗透动力学参数表
Table 3 Kinetic parameters of hydrogen permeation in 20 steel in service

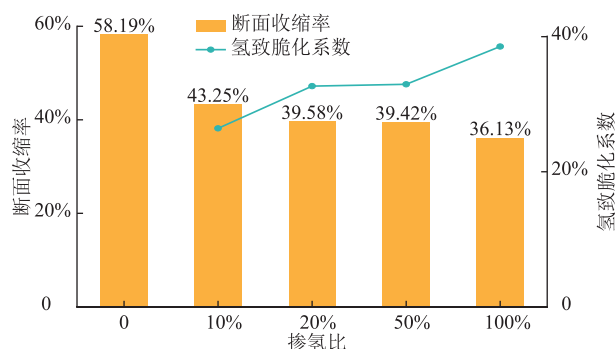
氢分压/ MPa	$D/$ ($10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$C_0/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$N_T/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
0.4	1.036	0.060	2.466
0.8	0.876	0.116	5.623
2.0	1.039	0.179	7.291
4.0	1.465	0.178	5.141

2.4 拉伸性能

由服役 20 钢在不同掺氢比条件下的应力-应变曲线(图 9)可知,掺氢比对材料弹性阶段、屈服阶段、强化阶段的性能影响并不显著。弹性阶段的各曲线基本重合,随着掺氢比增大,服役管材的屈服强度即抗拉强度基本保持不变。不同掺氢比工况下服役 20 钢的屈服强度范围为 315~328 MPa,抗拉强度范围为 450~463 MPa,波动范围小于 5%。基于氢致脆化系数对氢损伤进行评估,服役 20 钢的断面收缩率随掺氢



(a)应力-应变曲线



(b)断面收缩率与氢致脆化系数

图 9 不同掺氢比条件下服役 20 钢拉伸性能图
Fig. 9 Tensile property of 20 steel in service at varying hydrogen blending ratios

比增大逐渐降低,氢致脆化系数随掺氢比的增大逐渐增大。相较未掺氢工况,服役 20 钢的断面收缩率在掺氢比为 10%、20%、50%、100% 环境中分别下降了 25.7%、31.9%、32.3%、37.9%。张体明等^[44-45]研究指出,材料的氢致脆化系数高于 25% 时氢致失效的危险区。服役 20 钢在掺氢比为 10% 时,氢致脆化指数已超过 25%。由此可见,管材在长周期临氢环境中发生了氢脆,导致机械性能产生劣化,大应力载荷条件下服役 20 钢易发生氢致脆断。

由服役 20 钢在部分掺氢比环境中试样断口形貌

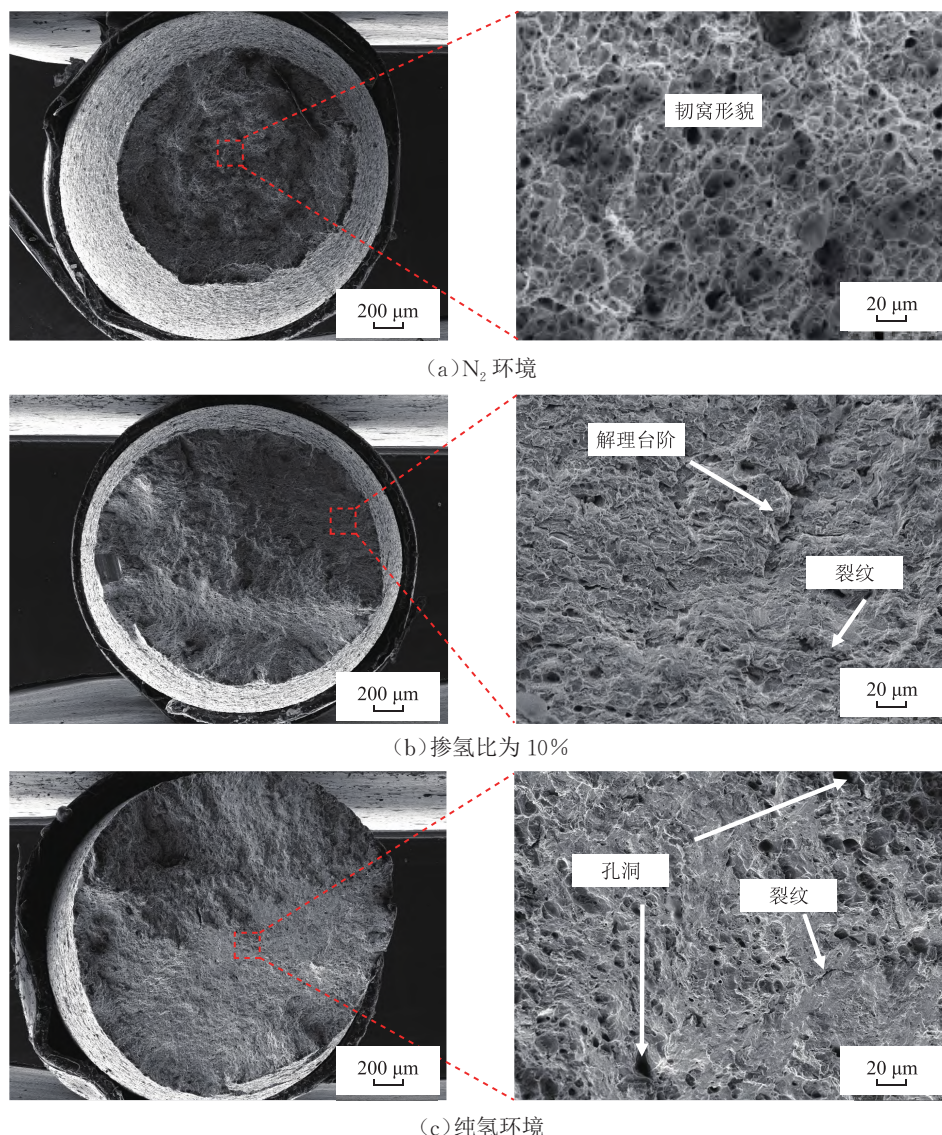


图 10 不同掺氢比环境下 20 钢试样断口形貌图

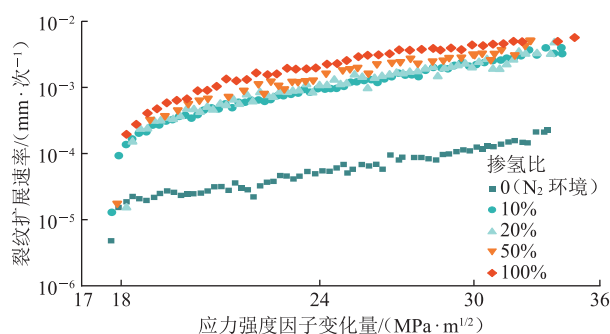
Fig. 10 Fracture morphology of 20 steel specimen at varying hydrogen blending ratios

2.5 疲劳性能

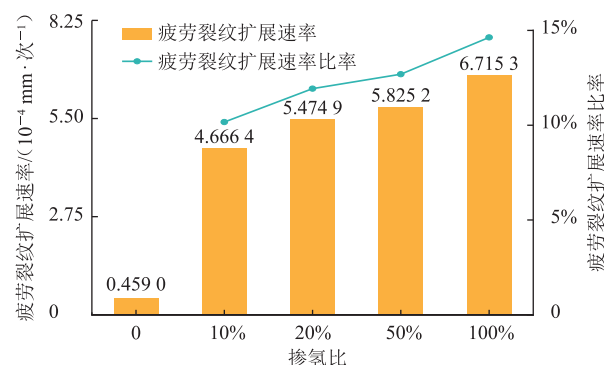
采用割线法计算裂纹扩展速率,并采用双对数坐标绘制疲劳裂纹扩展曲线(图 11)。服役 20 钢在掺氢工况下疲劳裂纹扩展速率显著大于氮气环境,氢气对材

(图 10)可见,无氢环境中服役 20 钢的试样断口为典型的杯锥状,纤维区与剪切唇区分布清晰,中心与边缘区域主要为韧窝形貌,呈韧性断裂特征。10% 掺氢比环境中,试样断口相对平坦,中心部分仍以等轴韧窝形貌为主,边缘区域观察到解理台阶形貌与横向微裂纹。在纯氢环境中,试样断口表面平齐,韧窝几乎消失,中心区域存在解理裂纹和孔洞,边缘区域存在细小的二次裂纹,塑性变形能力显著恶化,与 SSRT 试验结果一致。可见,服役 20 钢的塑性指标在较低掺氢比环境下发生了明显衰减,并出现脆性断裂特征。

料的疲劳性能产生严重的劣化作用。氮气环境中存在较为明显的疲劳裂纹扩展门槛值,约为 $18 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。当掺氢比低于 20% 时,疲劳裂纹扩展速率曲线基本重合,疲劳力学性能变化不明显。随着掺氢比增大,试



(a) 疲劳裂纹扩展曲线



(b) 疲劳裂纹扩展速率与疲劳裂纹扩展速率比率

图 11 不同掺氢比条件下服役 20 钢疲劳性能统计图

Fig. 11 Statistical chart of fatigue property of 20 steel at varying hydrogen blending ratios

样的疲劳裂纹扩展速率略有提升,20%掺氢比、50%掺氢比、纯氢环境下的疲劳裂纹扩展速率分别是10%掺氢比环境下的1.17倍、1.24倍、1.43倍。基于疲劳裂纹扩展速率比率对氢损伤进行评估,发现服役20钢的氢脆敏感性随着掺氢比增大逐渐增大,但增幅并不显著,掺氢比为10%时,疲劳裂纹扩展速率比率从0增至10.17%,纯氢环境下的疲劳裂纹扩展速率比率相较于10%掺氢比环境仅提高了4.46%。可见,相对于拉伸性能,服役20钢的氢脆敏感性随掺氢比变化的敏感程度较低,其在临氢环境中具有较好的抗疲劳性能。

3 结论

管材评价是纯氢或掺氢管道相容性与适应性评价的基础,亦是管道安全运行的关键。为探明20钢在长周期纯氢环境中对氢的适用性以及为输氢管道安全运行提供工程指导,以服役9年的巴陵—长岭20钢制纯氢管道为研究对象,对服役管材进行表面检测与无损检测。结合显微组织分析,开展了不同掺氢比环境下的氢渗透、慢应变速率拉伸以及疲劳裂纹扩展试验,获得如下结论:

1) 纯氢管道运输介质内含有 O_2 、 H_2O 等杂质,受其影响,管道内表面生成 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等腐蚀产物;由于管输总压较低且压力波动较小,交变载荷下的疲劳作用并不显著,服役管段无明显表面裂纹或埋藏裂纹。

2) 服役20钢的平均晶粒尺寸为 $6.3\mu m$, HAGBs占比为91.7%,均匀分布的晶界可以有效捕获氢,使氢在服役管材中无法聚集,能够有效降低其氢脆敏感性。

3) 服役20钢在掺氢比为10%环境中的氢致脆化系数已超过25%,断口形貌呈脆性断裂特征,大应力载荷条件下易发生氢致脆断,但其疲劳裂纹扩展速率变化并不明显,具有较好的抗疲劳性能。

4) 虽然围绕管材的氢相容性与适应性评价工作已开展了广泛研究,但长周期临氢环境下管材的适应性尚不明确。除管材的显微组织、管道表面状态(内外腐蚀)、缺陷(分布及尺寸)外,长周期服役管材的氢适应性评价还需综合考虑管输动态工况(压力、流量等波动情况)与复杂服役载荷的影响,新建输氢管道选材或在役管道改掺氢输送的适应性评价体系仍需完善。

参考文献:

- [1] 张家轩,王财林,刘翠伟,胡其会,张睿,徐修赛,等. 掺氢天然气环境下管道钢氢脆行为研究进展[J]. 表面技术,2022,51(10): 76-88. DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.10.009.
ZHANG J X, WANG C L, LIU C W, HU Q H, ZHANG R, XU X S, et al. Research progress on hydrogen embrittlement behavior of pipeline steel in the environment of hydrogen-blended natural gas[J]. Surface Technology, 2022, 51(10): 76-88.
- [2] 程玉峰,孙颖昊,张引弟. 氢气管道发展与管线钢氢脆挑战[J]. 长江大学学报(自然科学版),2022,19(1): 54-69. DOI: 10.16772/j.cnki.1673-1409.20220129.002.
CHENG Y F, SUN Y H, ZHANG Y D. Development of hydrogen pipelines and hydrogen embrittlement challenges of pipeline steel[J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2022, 19(1): 54-69.
- [3] 刘翠伟,裴业斌,韩辉,周慧,张睿,李玉星,等. 氢能产业链及储运技术研究现状与发展趋势[J]. 油气储运,2022,41(5): 498-514. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2022.05.002.
LIU C W, PEI Y B, HAN H, ZHOU H, ZHANG R, LI Y X, et al. Research status and development trend of hydrogen energy industry chain and the storage and transportation

- technologies[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2022, 41(5): 498-514.
- [4] 程玉峰. 高压氢气管道氢脆问题明晰[J]. *油气储运*, 2023, 42(1): 1-8. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2023.01.001.
- CHENG Y F. Essence and gap analysis for hydrogen embrittlement of pipelines in high-pressure hydrogen environments[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2023, 42(1): 1-8.
- [5] 钟桂香, 郝祥远. 输氢管道工程设计要点[J]. *焊管*, 2023, 46(3): 59-64. DOI: 10.19291/j.cnki.1001-3938.2023.03.011.
- ZHONG G X, XI X Y. Design key points of hydrogen pipelines[J]. *Welded Pipe and Tube*, 2023, 46(3): 59-64.
- [6] 李凤, 董绍华, 陈林, 朱喜平, 韩子从. 掺氢天然气长距离管道输送安全关键技术与进展[J]. *力学与实践*, 2023, 45(2): 230-244. DOI: 10.6052/1000-0879-22-579.
- LI F, DONG S H, CHEN L, ZHU X P, HAN Z C. Key safety technologies and advances in long-distance pipeline transportation of hydrogen blended natural gas[J]. *Mechanics in Engineering*, 2023, 45(2): 230-244.
- [7] SUN Y H, CHENG Y F. Thermodynamics of spontaneous dissociation and dissociative adsorption of hydrogen molecules and hydrogen atom adsorption and absorption on steel under pipelining conditions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(69): 34469-34486. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.217.
- [8] WALCH S P. Model studies of the interaction of h atoms with bcc iron[J]. *Surface Science*, 1984, 143(1): 188-203. DOI: 10.1016/0039-6028(84)90418-7.
- [9] PENG Z X, LIU J, HUANG F, HU Q, CAO C S, HOU S P. Comparative study of non-metallic inclusions on the critical size for HIC initiation and its influence on hydrogen trapping[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(22): 12616-12628. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.131.
- [10] 蒋文春, 巩建鸣, 唐建群, 陈虎. 湿 H₂S 环境下 16MnR 钢氢鼓泡的有限元模拟[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2008, 38(1): 61-65. DOI: 10.13229/j.cnki.jdxbgxb2008.01.007.
- JIANG W C, GONG J M, TANG J Q, CHEN H. Finite element simulation of hydrogen blistering of steel 16MnR serving in wet H₂S environment[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2008, 38(1): 61-65.
- [11] SUN Y H, FRANK CHENG Y. Hydrogen-induced degradation of high-strength steel pipeline welds: a critical review[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2022, 133: 105985. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105985.
- [12] 蒙波. 含氢天然气高压输送管道材料性能劣化及失效后果研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- MENG B. Investigation on material property degradation and failure consequence of the high-pressure natural gas/hydrogen blends pipeline[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [13] 封辉, 池强, 吉玲康, 李鹤, 杨坤. 管线钢氢脆研究现状及进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, 29(3): 318-322. DOI: 10.11903/1002.6495.2016.154.
- FENG H, CHI Q, JI L K, LI H, YANG K. Research and development of hydrogen embrittlement of pipeline steel[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2017, 29(3): 318-322.
- [14] 杜建伟, 明洪亮, 王俭秋. 输氢管道氢脆研究现状及进展[J]. *油气储运*, 2023, 42(10): 1107-1117. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2023.10.004.
- DU J W, MING H L, WANG J Q. Research status and progress of hydrogen embrittlement of hydrogen pipelines[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2023, 42(10): 1107-1117.
- [15] 刘清华, 唐慧文, 斯庭智. 氢陷阱对钢氢脆敏感性的影响[J]. *材料保护*, 2018, 51(11): 127-132, 143. DOI: 10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2018.11.026.
- LIU Q H, TANG H W, SI T Z. Effects of hydrogen traps on the hydrogen embrittlement susceptibility of steel[J]. *Materials Protection*, 2018, 51(11): 127-132, 143.
- [16] BOES N, ZÜCHNER H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1976, 49: 223-240. DOI: 10.1016/0022-5088(76)90037-0.
- [17] CHEN Y S, LU H Z, LIANG J T, ROSENTHAL A, LIU H W, SNEDDON G, et al. Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates[J]. *Science*, 2020, 367(6474): 171-175. DOI: 10.1126/science.aaz0122.
- [18] OUDRISS A, CREUS J, BOUHATTATE J, CONFORTO E, BERZIOU C, SAVALL C, et al. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(19): 6814-6828. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.09.004.
- [19] 周池楼, 刘先晖, 张永君, 张耕. 钢中夹杂物对氢扩散行为的影响规律[J]. *天然气工业*, 2022, 42(9): 135-144. DOI:

- 10.3787/j.issn.1000-0976.2022.09.013.
- ZHOU C L, LIU X H, ZHANG Y J, ZHANG G. Influence of inclusions in steel on hydrogen diffusion behavior[J]. *Natural Gas Industry*, 2022, 42(9): 135-144.
- [20] 李玉星,张睿,刘翠伟,王财林,杨宏超,胡其会,等. 掺氢天然气管道典型管线钢氢脆行为[J]. *油气储运*, 2022, 41(6): 732-742. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2022.06.015.
- LI Y X, ZHANG R, LIU C W, WANG C L, YANG H C, HU Q H, et al. Hydrogen embrittlement behavior of typical hydrogen-blended natural gas pipeline steel[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2022, 41(6): 732-742.
- [21] 张体明. 高压煤制气管线 X80 钢焊接接头的氢致脆化研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- ZHANG T M. Study on hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel welded joints in high pressure coal gas environment[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.
- [22] ZHAO W M, ZHANG T M, ZHAO Y J, SUN J B, WANG Y. Hydrogen permeation and embrittlement susceptibility of X80 welded joint under high-pressure coal gas environment[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 84-97. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.04.029.
- [23] KOREN E, HAGEN C H M, WANG D, LU X, JOHNSEN R, YAMABE J. Experimental comparison of gaseous and electrochemical hydrogen charging in X65 pipeline steel using the permeation technique[J]. *Corrosion Science*, 2023, 215: 111025. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111025.
- [24] 苟金鑫,聂如煜,邢潇,李自力,崔淦,刘建国. 临氢 X80 管线钢量化氢压作用的疲劳裂纹扩展模型[J]. *油气储运*, 2023, 42(7): 754-762. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2023.07.004.
- GOU J X, NIE R Y, XING X, LI Z L, CUI G, LIU J G. Fatigue crack growth model of X80 pipeline steel in hydrogen environment for quantification of hydrogen pressure effect[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2023, 42(7): 754-762.
- [25] 朱珠,廖绮,邱睿,梁永图,宋悦,薛杉. 长距离氢气管道运输的技术经济分析[J]. *石油科学通报*, 2023, 8(1): 112-124. DOI: 10.3969/j.issn.2096-1693.2023.01.008.
- ZHU Z, LIAO Q, QIU R, LIANG Y T, SONG Y, XUE S. Technical and economic analysis on long-distance hydrogen pipeline transportation[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2023, 8(1): 112-124.
- [26] 曹权,王洪建,秦业美,王敏. 纯氢管道输氢技术发展现状与分析[J]. *力学与实践*, 2024, 46(1): 18-27. DOI: 10.6052/1000-0879-23-355.
- CAO Q, WANG H J, QIN Y M, WANG M. Current status and analysis of the development of pure hydrogen pipeline hydrogen transmission technology[J]. *Mechanics in Engineering*, 2024, 46(1): 18-27.
- [27] 蒋庆梅,王琴,谢萍,屈向军. 国内外氢气长输管道发展现状及分析[J]. *油气田地面工程*, 2019, 38(12): 6-8, 64. DOI: 10.3969/j.issn.1006-6896.2019.12.002.
- JIANG Q M, WANG Q, XIE P, QU X J. Development status and analysis of long-distance hydrogen pipeline at home and abroad[J]. *Oil-Gas Field Surface Engineering*, 2019, 38(12): 6-8, 64.
- [28] OHAERI E, EDUOK U, SZPUNAR J. Hydrogen related degradation in pipeline steel: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(31): 14584-14617. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.064.
- [29] SONG J, CURTIN W A. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(2): 145-151. DOI: 10.1038/nmat3479.
- [30] LI X F, MA X F, ZHANG J, AKIYAMA E, WANG Y F, SONG X L. Review of hydrogen embrittlement in metals: hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, 33(6): 759-773. DOI: 10.1007/s40195-020-01039-7.
- [31] 孙颖昊,程玉峰. 高强管线钢焊缝区氢损伤研究与展望[J]. *石油管材与仪器*, 2021, 7(6): 1-13. DOI: 10.19459/j.cnki.61-1500/te.2021.06.001.
- SUN Y H, CHENG Y F. A review on hydrogen damage at welds of high-strength steel pipelines[J]. *Petroleum Tubular Goods & Instruments*, 2021, 7(6): 1-13.
- [32] WANG C L, ZHANG J X, LIU C W, HU Q H, ZHANG R, XU X S, et al. Study on hydrogen embrittlement susceptibility of X80 steel through in-situ gaseous hydrogen permeation and slow strain rate tensile tests[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(1): 243-256. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.228.
- [33] WANG C L, XU X S, HUA Y, ZHANG R, LIU C W, LUO X M, et al. Inhibiting effect of carbon monoxide on gaseous hydrogen embrittlement of pipelines transporting hydrogen[J]. *Corrosion Science*, 2024, 227: 111789. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111789.
- [34] 张体明,王勇,赵卫民,唐秀艳,杜天海,杨敏. 高压煤制气环境下 X80 钢及热影响区的氢渗透参数研究[J]. *金属学报*, 2015,

- 51(9): 1101–1110. DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00039.
- ZHANG T M, WANG Y, ZHAO W M, TANG X Y, DU T H, YANG M. Hydrogen permeation parameters of X80 steel and welding HAZ under high pressure coal gas environment[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(9): 1101–1110.
- [35] LIU C W, YANG H C, WANG C L, ZHANG H M, DING R, AI L N, et al. Effects of CH₄ and CO on hydrogen embrittlement susceptibility of X80 pipeline steel in hydrogen blended natural gas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(71): 27766–27777. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.443.
- [36] ZHANG T M, ZHAO W M, ZHAO Y J, OUYANG K, DENG Q S, WANG Y L, et al. Effects of surface oxide films on hydrogen permeation and susceptibility to embrittlement of X80 steel under hydrogen atmosphere[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(6): 3353–3365. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.170.
- [37] 袁晓姿, 徐坚, 孙秀魁, 魏宝明. 表面氧化层对低碳钢氢渗透行为的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1995, 7(2): 151–156.
- YUAN X Z, XU J, SUN X K, WEI B M. Effects of surface oxide layer on hydrogen permeation behaviour in low-carbon steel[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1995, 7(2): 151–156.
- [38] 姚婵, 陈健, 明洪亮, 王俭秋. 管线钢氢渗透行为的研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2023, 43(2): 209–219. DOI: 10.11902/1005.4537.2022.140.
- YAO C, CHEN J, MING H L, WANG J Q. Research progress on hydrogen permeability behavior of pipeline steel[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2023, 43(2): 209–219.
- [39] THOMAS A, SZPUNAR J A. Hydrogen diffusion and trapping in X70 pipeline steel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(3): 2390–2404. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.096.
- [40] YAO C, MING H L, CHEN J, WANG J Q, HAN E H. Effect of cold deformation on the hydrogen permeation behavior of X65 pipeline steel[J]. *Coatings*, 2023, 13(2): 280. DOI: 10.3390/coatings13020280.
- [41] 李平, 耿茹茗, 胡茹萌, 郭为民, 彭文山, 杜敏, 等. pH 值对海水中 TMCP X80 钢氢脆敏感性影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2019, 31(4): 387–395. DOI: 10.11903/1002.6495.2018.245.
- LI P, GENG Y M, HU R M, GUO W M, PENG W S, DU M, et al. Effect of pH value on hydrogen embrittlement of TMCP X80 steel in seawater[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2019, 31(4): 387–395.
- [42] DEAR F F, SKINNER G C G. Mechanisms of hydrogen embrittlement in steels: discussion[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2017, 375(2098): 20170032. DOI: 10.1098/rsta.2017.0032.
- [43] ZHANG J, CHENG Y F. Study by finite element modeling of hydrogen atom diffusion and distribution at a dent on existing pipelines for hydrogen transport[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 418: 138165. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.138165.
- [44] 张体明, 赵卫民, 蒋伟, 王永霖, 杨敏. X80 钢焊接残余应力耦合接头组织不均匀下氢扩散的数值模拟[J]. *金属学报*, 2019, 55(2): 258–266. DOI: 10.11900/0412.1961.2018.00060.
- ZHANG T M, ZHAO W M, JIANG W, WANG Y L, YANG M. Numerical simulation of hydrogen diffusion in X80 welded joint under the combined effect of residual stress and microstructure inhomogeneity[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2019, 55(2): 258–266.
- [45] KONG D J, WU Y Z, LONG D. Stress corrosion of X80 pipeline steel welded joints by slow strain test in NACE H₂S solutions[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2013, 20(1): 40–46. DOI: 10.1016/S1006-706X(13)60042-4.
- (编辑: 张腾)
-
- 基金项目:** 国家重点研发计划氢能技术专项“中低压纯氢与掺氢燃气管道输送及其应用关键技术”, 2021YFB4001605.
- 作者简介:** 宁元星, 男, 1996 年生, 在读博士生, 2022 年硕士毕业于中国石油大学(华东)油气储运工程专业, 现主要从事输氢管道接头安全方面的研究工作。地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号, 266580。电话: 17667515849。Email: ningwangwink@163.com
- 通信作者:** 李玉星, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师, 1997 年博士毕业于中国石油大学(北京)油气储运工程专业, 现主要从事天然气、氢气、二氧化碳管道输送理论与安全保障方向的研究工作。地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号, 266580。电话: 0532-86980919。Email: liyx@upc.edu.cn
- Received: 2024-04-26
 - Revised: 2024-07-02
 - Online: 2024-08-21

