

T/CSCP

中国腐蚀与防护学会标准

T/CSCP 0002--2024

管线钢应力腐蚀开裂敏感性 电化学快速评价方法

Electrochemical method for fast evaluation of SCC susceptibility of oil & gas
pipeline steels

2024年2月26日发布

2024年2月26日实施

中国腐蚀与防护学会发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2020 给出的规则起草。

本标准由河北省特种设备监督检验研究院、北京科技大学、中国特种设备检测研究院和北京安泰信科技有限公司共同提出。

本标准由中国腐蚀与防护学会标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：河北省特种设备监督检验研究院、北京科技大学、中国特种设备检测研究院和北京安泰信科技有限公司。

本标准主要起草人：刘智勇，李晓刚，代文贺，王立贤，李宁宁，赵博，孙占远，潘悦，孙宝壮，肖阳，刘超，王昱，王同军。

管线钢应力腐蚀开裂敏感性的电化学快速评价方法

1 范围

本文件规定了管线钢应力腐蚀开裂敏感性的电化学快速评价方法的术语和定义、原理、评价方法、应力腐蚀开裂敏感性电化学评价参数和应力腐蚀开裂敏感性指数计算方法等。

本文件根据待评价材料或结构件的快慢扫电化学测试结果，获取相关评价参数，计算得到应力腐蚀开裂敏感性指数，从而实现快速地对材料或结构件的应力腐蚀开裂敏感性进行评价。

本文件适用于现场及实验室应力腐蚀开裂敏感性的快速评价，适用于海洋、土壤、大气薄液膜等水相介质环境中服役管线材料的应力腐蚀开裂敏感性评价。

本文件适用的管线材质包括碳钢、低合金钢、不锈钢等。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 10123 金属和合金的腐蚀 基本术语及定义；

GB/T 15970.7 金属和合金的腐蚀 应力腐蚀试验 第7部分：慢应变速率试验；

GB/T 24196 金属和合金的腐蚀 电化学试验方法 恒电位和动电位极化测量导则。

3 术语和定义

GB/T 10123、GB/T 15970.7 界定的以及下列术语和定义适用于本文件：

3.1 应力腐蚀开裂 stress corrosion cracking; SCC

金属在拉应力和特定腐蚀环境联合作用下引起的开裂现象。

3.2 应力腐蚀开裂敏感性 stress corrosion cracking susceptibility; SCC susceptibility (I_{SCC})

金属在腐蚀介质中发生SCC的敏感程度。

3.3 动电位极化曲线 potentiodynamic polarization curves

电极电位以预先设定的速度连续地变化，所测得的电极电位与电流密度关系的曲线。

3.4 极化曲线的扫描速率 scan rate of polarization curves

动电位极化曲线测试过程中电位的变化速率。

3.5 快扫电流密度 current density in fast scan rate (i_f)

在控电位扫描速率大于50mV/s时特定电位下的极化电流密度。

3.6 慢扫电流密度 current density in slow scan rate (i_s)

在控电位扫描速率不大于0.5mV/s时特定电位下的极化电流密度。

3.7 慢应变速率拉伸试验 slow strain rate tensile test; SSRT

评价金属应力腐蚀开裂敏感性的试验，通常在代表性的环境中以恒定位移速率拉伸试样至断裂，然后评价其断裂敏感性指数。本文件中应变速率 $\leq 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 。

3.8 阳极溶解机制 anodic dissolution; AD

SCC是应力作用下及金属在介质中发生电化学反应溶解所造成的结果。

3.9 氢脆机制 hydrogen embrittlement; HE

SCC过程完全由阴极析氢造成的材料脆化现象。

3.10 混合机制 AD+HE mechanism

SCC是由阳极溶解和氢脆共同作用导致。

3.11 参比电极 reference electrode

本文件中参比电极选用饱和甘汞电极(SCE)。

4 原理

4.1 不同电极电位条件下的快扫电流密度 i_f 和慢扫电流密度 i_s 的差异可以用来评价 SCC 敏感性。快扫时，试样表面为新鲜金属表面，反映了 SCC 裂纹尖端的电化学特性。而慢扫曲线处于准稳态，电极表面能充分极化，反映了非 SCC 裂尖等充分极化金属表面的电化学特性。

4.2 根据快慢扫曲线的相对差异，可将 SCC 机制分为如下的区间：

4.2.1 如果 $i_s > i_f > 0$ ，SCC 不扩展。

4.2.2 如果 $i_f > i_s > 0$ ，裂尖新鲜金属表面的腐蚀速率大于非裂尖区域，阳极溶解机制（AD）导致 SCC 裂纹扩展，其 SCC 敏感性可定量描述为：

$$I_{SCC} = k_a \cdot i_f \cdot \left(\frac{i_f - i_s}{i_s} \right) + I_0 \dots \dots \dots (1)$$

式中， I_{SCC} 为 SCC 敏感性（%）， k_a 是与电流密度、介质以及材料有关的常数， I_0 为 $i_f = i_s$ 时的名义 SCC 敏感性。 i_f 项表征裂纹生长的速度， i_f 越大，裂尖生长越快。 $\left(\frac{i_f - i_s}{i_s} \right)$ 项表征裂尖和非裂尖区域腐蚀速率的差别，其值越大，裂尖和非裂尖区的腐蚀速率差别越大，SCC 扩展越快。

4.2.3 在混合电位控制条件下， $i_f > 0$ ， $i_s < 0$ ，慢扫电流转变为阴极电流（ $i_s < 0$ ），快扫电流仍处于阳极区（ $i_f > 0$ ），故裂纹尖端为阳极溶解作用，非裂尖区域为阴极析氢过程，因此 SCC 由 AD 和 HE 共同作用。假设该机制下 SCC 敏感性遵循叠加模型，是 AD 作用和 HE 作用的线性叠加，其 SCC 敏感性表达式可以写成：

$$I_{SCC} = k_{he} \cdot |i_s| + k_{ad} \cdot i_f \cdot \left| \frac{i_f}{i_s} - 1 \right| + I_{ac} \dots \dots \dots (2)$$

其中， k_{he} 是与材料、介质和电流密度有关的常数，为 HE 的作用因数； k_{ad} 是与材料、介质和电流密度有关的常数，为 AD 的作用因数， I_{ac} 为与 HE 和 AD 作用的相关的余项； I_{SCC} 、 i_f 和 i_s 同前文。 $|i_s|$ 项表征阴极析氢的作用，

越大HE作用越明显, SCC敏感性越大; $i_f \cdot \left| \frac{i_f}{i_s} - 1 \right|$ 表征裂尖的AD作用, 该项越大表示裂尖的AD作用越明显, 扩展越快。

4.2.4 在纯阴极电位控制下, $i_s < 0$ 且 $i_f < 0$, SCC主要取决于HE作用, 因此其SCC敏感性与极化电流的关系为:

$$I_{SCC} = k_c \cdot |i_s| \cdot \left(\frac{i_s}{i_f} \right) + I_c \dots \dots \dots (3)$$

式中, k_c 是与材料、介质和电流密度有关的常数, I_{SCC} 、 i_f 和 i_s 同前文。 I_c 为 $i_s = i_{corr,s}$ (i_s 的名义自腐蚀电流)时的名义SCC敏感性。

4.2.5 上述三个公式写成一个为:

$$I_{SCC} = \begin{cases} k_a \cdot i_f \cdot \left(\frac{i_f - i_s}{i_s} \right) + I_0 & (i_f > i_s > 0) \\ k_{he} \cdot |i_s| + k_{ad} \cdot i_f \cdot \left| \frac{i_f}{i_s} - 1 \right| + I_{ac} & (i_f > 0, i_s < 0) \dots \dots \dots (4) \\ k_c \cdot |i_s| \cdot \left(\frac{i_s}{i_f} \right) + I_c & (i_f < 0, i_s < 0) \end{cases}$$

其中 k_a 、 k_{he} 、 k_{ad} 、 k_c 是与电流密度、介质以及材料有关的常数。 i_s 、 i_f 分别为慢扫电流密度和快扫电流密度。 I_0 为 $i_s = i_f$ 时与阳极溶解相关的名义 SCC 敏感性; I_{ac} 是阳极溶解和氢脆相关的余项; I_c 为 $i_s = i_{corr,s}$ (i_s 的名义自腐蚀电流)时与氢脆相关的名义 SCC 敏感性。

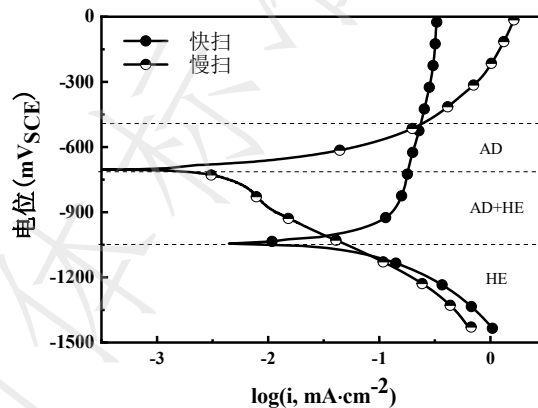


图1 快慢扫极化曲线示意图

4.3 基于上述理论, 在确定体系下, 只要通过测试获得材料相关的各个系数 (k_a 、 k_{he} 、 k_{ad} 、 k_c 、 I_0 、 I_{ac} 和 I_c), 就可以根据动电位极化曲线测试 (测定 i_s 、 i_f) 来确定任意电位下的应力腐蚀开裂敏感性 I_{SCC} 。误差可通过慢应变速率拉伸法 (SSRT) 进行验证。系数的值可由不同 SCC 机制下的 SCC 敏感性计算公式和相应的 SCC 敏感性测量数据, 经过计算得出, 如附录 A 所示。

5 动电位极化曲线测试

5.1 试样制备

5.1.1 测试的工作电极可以是切取待测工件的样品, 或结构件的待测区域。根据具体应用要求制备试样。为了限制研磨沟槽引起的增强反应, 表面的粗糙度应小于 $1\mu\text{m}$ 。

5.1.2 试样制备应避免缝隙, 不能有尖锐边缘。加工和研磨过程应避免试样过热。

5.1.3 试样在使用前应进行清洗和脱脂。

5.2 试验环境与介质

试验介质用分析纯药品和去离子水配制而成。试验环境应该代表实际使用条件或符合适当的标准。典型腐蚀环境模拟溶液建立方法见附录B。

5.3 试验装置

电化学试验装置由电化学工作站和电解池组成。

5.3.1 恒电位仪

恒电位仪应具有将电极电位控制在预先设置值 $\pm 1\text{mV}$ 的范围内，其电位和电流范围满足动电位极化曲线测试要求。电压范围应从 $-2000\text{mV}\sim 2000\text{mV}$ ，电流范围从 $1\mu\text{A}\sim 1\text{A}$ 。

5.3.2 电极电位测量仪器

在测量过程中，为了尽量减少测量过程中的电流损耗，电极电位测试电路应具备 $10^{11}\Omega\sim 10^{14}\Omega$ 数量级的高输入阻抗。仪器灵敏度和精度应能检测出 1mV 以内的电位变化。

5.3.3 电流测量仪器

电流值通过测量已知电阻器两端的电压降求出。在电化学工作站中，电流测量由其内部电路完成，但也可以将一个电阻器接在辅助电极和恒电位扫描仪之间实现外部测量。使用最大误差值在 0.5% 范围内的电流测量仪器。

5.3.4 电解池

电解池包括工作电极，辅助电极和参比电极。

辅助电极应放于合适位置，以保证试样表面电流分布均匀。辅助电极表面积应不小于工作电极表面积。本文件中辅助电极采用高纯铂金电极，参比电极采用饱和甘汞电极。

试验电解池中溶液体积应足够多，以至于可以忽略反应过程中溶液化学成分的变化，溶液体积与试样表面积的比值应大于 $100\text{mL}/\text{cm}^2$ 。

5.4 试验步骤

5.4.1 将试样、辅助电极、参比电极置于电解池中，加入溶液。

5.4.2 将试样浸入溶液后，记录开路电位随时间的变化。如果金属表面在空气中易形成氧化膜，导致所测开路电位与被测合金正常值偏差较大时，应对试样预先进行阴极极化以去除表面氧化膜。

5.4.3 待开路电位达到稳定值时（ 10min 波动范围在 10mV 以内），开始动电位极化测试。极化曲线从某一阴极电位开始向阳极方向进行电位扫描，记录电流随电位的变化。电位扫描范围和速率的确定取决于试验体系。扫描范围以完整体现出快慢扫极化曲线中SCC机制区间为原则，一般取 $-0.5\text{V}\sim +1.5\text{V}$ （相对于开路电位）。

5.4.4 对于扫描速率的选择，快速扫描速率要比慢扫速度快 100 倍以上，慢扫速率为 $0.5\text{mV}/\text{s}$ 。

5.4.5 实验温度宜根据实际待测体系的工作温度确定。

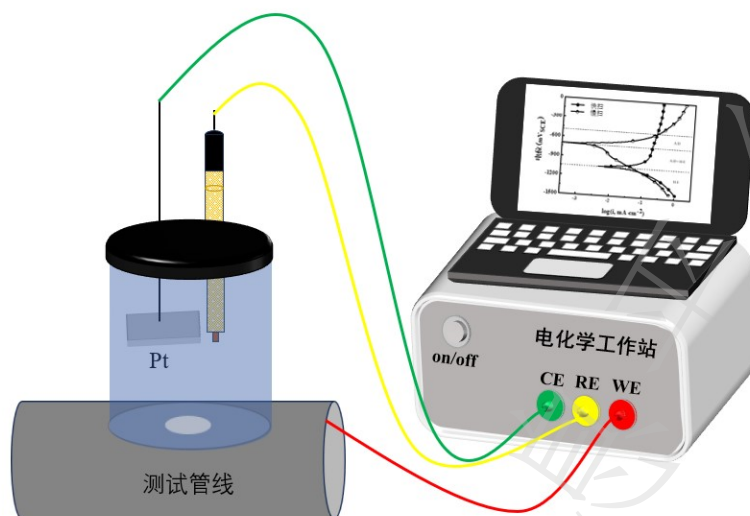


图 2 SCC 敏感性现场电化学快速评价试验装置示意图

6 SCC 敏感性快速评价及验证

在确定体系下, 根据不同 SCC 机制下的敏感性计算, 结合快慢扫电流所指示的 SCC 机制电位区间, 可以通过插值法计算出该机制下任意电位下的 I_{SCC} 。具体 SCC 敏感性快速评价过程见附录 C。

7 试验报告

试验报告应该包括以下内容:

- 1) 实验材料的完整描述, 包括试样来源、成分、热处理、产品类型、编号、尺寸、取样位置、机加工工艺和表面状况;
- 2) 溶液组成, pH, 体积和温度等;
- 3) 试样接触试验溶液的面积;
- 4) 所用电解池和电极的描述;
- 5) 电位的扫描速度;
- 6) 极化测试前浸入溶液时间;
- 7) 开路电位, 该电位是否稳定及电位扫描范围;
- 8) 绘制快扫和慢扫速率下的极化曲线, 并在曲线上标明根据快慢扫电流划分的电位区间范围;
- 9) 应力腐蚀开裂敏感性实测值, 以及用插值法计算得到的应力腐蚀开裂敏感性预测公式。

测试装置图2所示:

附录 A
(资料性)

确定体系下材料各相关系数的确定方法

- A.1 本附录中确定的系数为公式(4)中的 k_a 、 k_{he} 、 k_{ad} 、 k_c 、 I_0 、 I_{ac} 和 I_c 。
 A.2 根据5.动电位极化曲线测试方法,对待测试样进行电化学快慢扫测试。
 A.3 根据4.原理对得到的电化学快慢扫曲线进行区间划分。
 A.4 选择至少7个AD至HE区间电位进行SSRT试验获得 I_{SCC} ,其中AD区间至少选择2个电位,HE区间至少选择2个,AD+HE区间至少选择3个电位;
 A.5 将不同电位区间的 I_{SCC} 与对应电位下的 i_s 和 i_f 分别带入到4.2.5公式(4)中,分别计算得到 k_a 、 k_{he} 、 k_{ad} 、 k_c 、 I_0 、 I_{ac} 和 I_c 。
 A.6 下面以X70钢在酸性土壤模拟液中的评价公式的系数确定过程进行举例说明:
 A.6.1 对待测材料进行电化学快慢扫测试,并绘制快慢扫曲线。如图A.1所示。

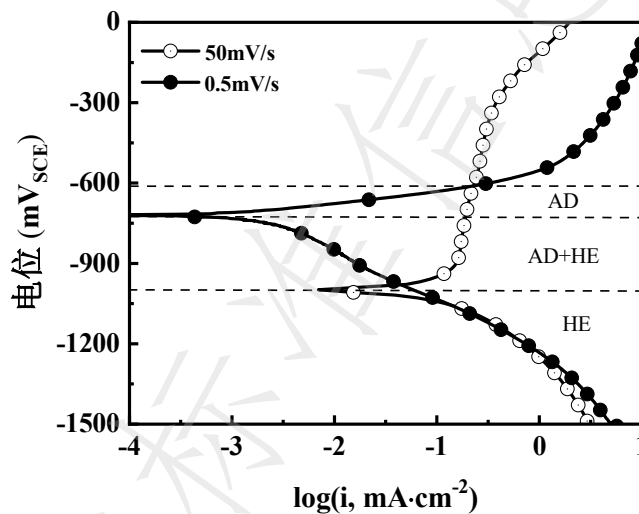


图 A.1 X70 钢在酸性土壤模拟液中的快慢扫极化曲线

- A.6.2 根据快慢扫曲线进行区间划分。图 A.1 快、慢扫描曲线的相对差异可以分为 4 个电位区间。SCC 不扩展、AD、AD+HE、HE。
 A.6.3 根据步骤 A.4,在 AD 区间选择-650 mV、-700 mV;在 AD+HE 区间选择-750 mV、-850 mV、-980 mV;在 HE 区间选择-1050 mV、-1200 mV。在上述电位下分别通过 SSRT 测量实际 I_{SCC} ,如表 A.1 所示。

表 A.1 实测 I_{SCC} 与快慢扫电流

电位/mV	i_f /mV	i_s /mV	实测 I_{SCC} /%
-650	0.2115	0.0407	18.20
-700	0.1971	0.0024	23.24
-750	0.1861	0.0022	33.64
-850	0.1688	0.0099	51.43
-980	0.0446	0.0446	72.88
-1050	0.1171	0.1274	37.23
-1200	0.7013	0.7355	40.24

- A.6.4 将实测 I_{SCC} 与快慢扫电流值代入公式(4)对应的区间,以 AD 区间为例:

$$\begin{cases} 18.20 = k_a \cdot 0.2115 \cdot \left(\frac{0.2115 - 0.0407}{0.0407} \right) + I_0 \\ 23.24 = k_a \cdot 0.1971 \cdot \left(\frac{0.1971 - 0.0024}{0.0024} \right) + I_0 \end{cases} \dots\dots\dots (A.1)$$

计算得出 $k_a = 2.12 \times 10^5$; $I_0 = -18.03$ 。

A.6.5 同理计算得出 AD、AD+HE 和 HE 电位区间 SCC 敏感性与电流的关系，如公式 (A.2) 所示。

$$I_{SCC} = \begin{cases} 2.12 \times 10^5 \cdot i_f \cdot \left(\frac{i_f - i_s}{i_s} \right) - 18.03 & (i_f > i_s > 0) \\ 5.40 \times 10^5 \cdot |i_s| - 1.04 \times 10^3 \cdot i_f \cdot \left| \frac{i_f}{i_s} - 1 \right| + 48.57 & (i_f > 0, i_s < 0) \dots\dots\dots (A.2) \\ 5.74 \times 10^3 \cdot |i_s| \cdot \left(\frac{i_s}{i_f} \right) + 36.56 & (i_f < 0, i_s < 0) \end{cases}$$

注：

1. I_{SCC} 仅适用于用断面收缩率计算的 SCC 敏感性。因为断面收缩率在 SCC 发生时能够最敏感地反映 SCC 裂纹的扩展的影响。
2. 当 i_s 或 i_f 趋近于零电位电流时，需要用实际的阴极或阳极电流密度计算，而不能从极化曲线数据上直接读取。
3. 在实际服役条件下，服役环境可能会受到温度、湿度、辐照度、氯离子浓度、污染物等因素影响而发生变化，此时可能需要重新对 SCC 敏感性公式适用性进行评估，并做出修正。
4. 公式标定材料的状态和实际快速评价材料状态应保持一致。

附录 B
(资料性)

典型服役环境模拟溶液建立方法

材料典型服役环境模拟溶液成分列于表 B.1。

表 B.1 典型服役环境模拟溶液

典型环境	化学成分	备注
海洋环境	24.53g/L NaCl+5.20g/L MgCl ₂ +4.09g Na ₂ SO ₄ +1.16g/L CaCl ₂ +0.695g/L KCl+0.201g/L NaHCO ₃ +0.101g/L KBr+0.027g/L H ₃ BO ₃ +0.025g/L SrCl ₂ +0.003g/L NaF, pH=8.2	见 ASTM D1141-98 (2013)
热带海洋大气环境	5 wt.% NaCl+0.05 wt.% CaCl ₂ +0.05 wt.% Na ₂ SO ₄ , pH=4	
工业大气环境	0.01mol/L NaHSO ₃ , pH=4	见 GB/T 19746-2018
近中性 pH 土壤环境	0.483g/L NaHCO ₃ +0.122g/L KCl+0.181g/L CaCl ₂ ·2H ₂ O+0.131g/L MgSO ₄ ·7H ₂ O	
高 pH 土壤环境	0.1mol/L NaHCO ₃ + 0.05mol/L Na ₂ CO ₃ + 0.1mol/L NaCl, pH= 9.5	
典型酸性土壤环境	0.222g/L CaCl ₂ +0.936g/L NaCl+0.284g/L Na ₂ SO ₄ +0.394g/L MgSO ₄ ·7H ₂ O+0.586g/L KNO ₃ +0.302g/L NaHCO ₃	参见鹰潭土壤模拟液成分

附录 C
(资料性)

评价方法的应用实例

- C.1 根据程序5.动电位极化曲线测试方法，对待测试样进行电化学快慢扫测试。
 C.2 根据附录A确定材料的各相关系数， k_a 、 k_{he} 、 k_{ad} 、 k_c 、 I_0 、 I_{ac} 和 I_c 。
 C.3 得到不同电位区间SCC敏感性与电流的关系，如公式（A.2）。
 C.4 确认现场的阴极电位，计算得到该电位下的应力腐蚀开裂敏感性。
 C.5 下面以X70钢在酸性土壤模拟液中的评价方法进行举例说明：
 C.5.1 测试X70钢在酸性土壤模拟液中的不同电位下的快慢扫曲线，结果如图A.1所示。
 C.5.2 对X70钢在酸性土壤模拟液中的不同电位区间SCC敏感性与电流的关系进行标定，其中标定方式如附录A所示，获得评价公式如下：

$$I_{SCC} = \begin{cases} 2.12 \times 10^5 \cdot i_f \cdot \left(\frac{i_f - i_s}{i_s}\right) - 18.03 & (i_f > i_s > 0) \\ 5.40 \times 10^5 \cdot |i_s| - 1.04 \times 10^3 \cdot i_f \cdot \left|\frac{i_f}{i_s} - 1\right| + 48.57 & (i_f > 0, i_s < 0) \\ 5.74 \times 10^3 \cdot |i_s| \cdot \left(\frac{i_s}{i_f}\right) + 36.56 & (i_f < 0, i_s < 0) \end{cases} \quad (C.1)$$

- C.5.3 测得现场的阴极电位为-800mV（AD+HE）。将-800mV下的快慢扫电流带入公式（C.1）得到现场敏感性 I_{SCC} 。

表 C.1 -800mV 下 X70 钢在酸性土壤模拟液中的 I_{SCC}

电位/mV	i_f /mV	i_s /mV	计算 $I_{SCC}/\%$
-800	0.1763	0.0057	41.9

- C.5.4 以此类推，可以通过一组快慢扫极化曲线测得任意电位下的应力腐蚀敏感性 I_{SCC} 。