

酸氣環境中管線用鋼的階梯狀破裂

劉 宏 義 譯

中國鋼鐵公司研究發展處產品發展工程師

摘 要

本文對於酸氣環境中影響管線用鋼的階梯狀破裂 (Stepwise cracking) 包括環境變數、冶金變數及應力變數等因子均加以回顧和評論。

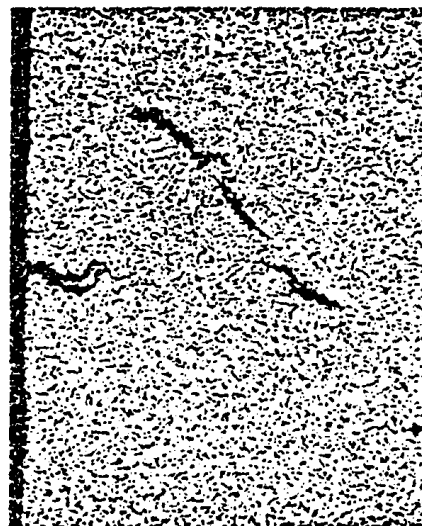
壹、前言：

自 1950 年代起，在北美的石油及天然氣工廠就曾經因潮濕的酸氣環境而發生硫化物應力破裂 (Sulfide stress cracking)。在一連串的測試中，鋼的硬度影響很快地被發覺⁽¹⁾。根據 NACE 的規定建議在酸氣環境中所使用的普通碳鋼及中、低合金鋼之硬度不可超過 HRC22⁽²⁾。

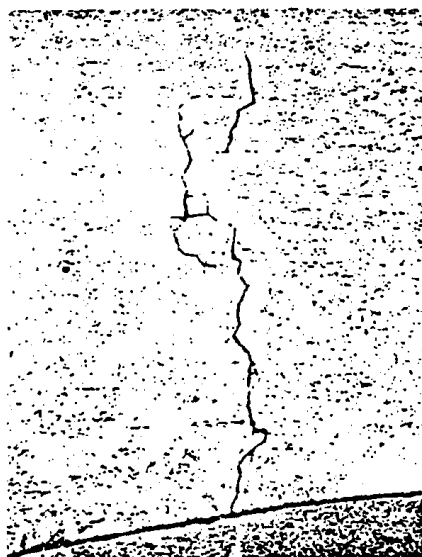
在 1970 年代，許多文獻均探討鋼中之硫化物應力破裂行為⁽³⁻⁴⁾，目前以硫化物應力破裂的發生是氫脆化造成的結果較為人所接受。

NACE 發展了 TM-01-77 測試方法來評估金屬抗硫化物應力破裂的能力⁽⁵⁾。依據上述 NACE 建議材料硬度不可超過 HRC22，當鋼中最大抗拉強度 (UTS) 小於 800 MPa (116 Ksi) 時，其對硫化物應力破裂發生的敏感度將下降。然而，一些研究者於 TM-01-77 測試後發現，某些低強度鋼雖然符合上述條件，但卻亦發生破裂⁽⁶⁻⁷⁾。檢驗破裂的試片顯示，破裂機構不同於硫化物應力破裂，而是內部泡腫 (internal blisters) 生成、生長及結合所致。Burns⁽⁷⁾曾經指出典型的硫化物應力破裂和起泡破裂兩者的外觀不同，見圖

1。



100X
CMS 1138 Norm 172 BHN
59.1 ksi 95% 6.9 Hours



100X
410 SS QTT 21-22 HRC
96.8 ksi 95% 2.0 Hours

圖 1：張應力作用下，試片於 H_2S 環境中發生起泡破裂 (上圖) 和硫化物應力破裂 (下圖) 的形狀⁽⁷⁾

依據 NACE 作業小組，T-1F-20

，對於“管件用鋼階梯狀破裂”規定，起泡破裂甚至有形成階梯狀可能的內部直線破裂均被稱為階梯狀破裂⁽⁸⁾。在文獻中，氫引誘破裂(hydrogen induced cracking)、起泡破裂(blister cracking)、氫引起泡腫破裂(hydrogen induced blister cracking)、氫引起階梯狀破裂(hydrogen induced stepwise cracking)及第一型式的硫化物應力腐蝕破裂(Type I sulfide stress corrosion cracking)等名稱也經常被使用。

如果階梯狀破裂只是TM-01-77測試方法的附帶產物，那它只有學術上的價值。然而，自1970年代，在酸氣中能抵抗硫化物應力破裂的管件常因發生階梯狀破裂而破壞。事實上，在硫化氫的環境中，除了一般性腐蝕外，此種由於氫脆化所造成的管件起泡破裂或階梯狀破裂早已被NACE列為材料需求規範MR-01-75(1980修訂)^(2,9)。

儘管英國石油公司的Cotton針對管件用鋼抵抗階梯狀破裂能力的優劣發展出“BP試驗”，但很明顯地標準化的實驗室試驗是必需的。雖然階梯狀破裂試驗尚未標準化(註)，但於1978年起，NACE成立作業小組T-1F-20，參考了對階梯狀破裂相關的文獻，準備擬定一標準化的試驗，用來評估管線用鋼在酸氣環境下的敏感度⁽⁹⁾。

在Ottawa實驗室，適合氣體輸送管線的鋼材正被研究中。這些研究包括了290至483級(X42至X72)管線用鋼在硫化氫環境中的硫化物應力破裂及階梯狀破裂兩部份。本文回顧了有關階梯狀破裂的文獻，以作為實驗室研究的開始。

註：階梯狀破裂的標準化測試已於1984年由NACE所規定於TM-02-84。

貳、破裂實例：

本文例舉了一些管線於酸氣環境中由於階梯狀破裂所導致的破裂事故。這些事例被列舉於表1，而分別敘述如下：

事例1：

最早的文獻報導^(10,11)，用平爐冶煉的API-5LX359級(X52)氣體輸送管線於1951至1952年間發生階梯狀破裂。管線採縱方向潛弧銲接，且經1.75至1.95%之常溫擴管。其材質經分析為：

	%
C	0.24
Mn	0.79
P	0.03
S	0.03

從母材及焊接金屬的成份和橫向拉伸試驗結果顯示此管線材料完全符合API-5LX359等級(X52)的要求。

此酸氣(1mol% H₂S, 15mol% CO₂)收集系統建於1950年，而於1951年開始正式使用，但在短短幾個月時間後即發生管路破裂事件。有四次破壞發生於610mm(24 inch)主管線上，而有六次破裂發生於406mm(16 inch)支線上。破壞分析發現管線鋼板經過軋延及盤捲後，其內部不完美組織及氫起泡處增加。破壞的管線由照片發現軋延鋼板中心部份有層狀組織，而起泡即優先於此處生成。從某一泡腫處分析氣體含量發覺含有94%氫，2%甲烷及少許的二氧化碳、一氧化碳。報導中指出大部份的破壞起始於氫泡腫破裂，且大部份的起泡破裂與管線內部的氣體壓力有關。同時發覺在銲接區域沒有起泡現象。其中一照片顯示泡腫的直徑達150mm(6 inch)。金相上的斷面結果並未公佈，但從其中之照片可顯

表 1. 階梯狀破裂導致管線破壞的例子

Case No.	Location	Date	Steel	Environment	References
1	U.S.A.	1951-52	API - 5LX Grade 359 (X52) 610mm(24inch) OD and 406mm(16inch) OD×6.88mm (0.271 inch) wall thickness	Natural Gas; 1Mol% H ₂ S; 15Mol% CO ₂	10,11
2	W. Germany?	1963 or earlier	API-5LX Grade 290 (X42) 406mm (16 inch) OD×8.76mm (0.345 inch) wall thickness	Natural gas; 80-85% methane, max. 0.95% H ₂ S max. 8.7% CO ₂	12
3	Arabia (Persian Gulf)	1972	API-5LX Grade 448 (X65) (Controlled-rolled)	Crude oil (H ₂ S) + sea water	13,18
4	Arabia	1974	API-5LX Grade 290 (X42) 610mm (24 inch) OD×6.35mm (0.250 inch) wall thickness	Sour gas	9,27
5	Canada (Iran) or (Germany)	1977 or earlier	?	?	14
6	Canada	1979	Spiral weld pipe	Sour gas	—

示屬階梯狀破裂。造成起泡的原因經分析是因酸氣使管線發生腐蝕產生氫氣，因此腐蝕抑制劑添加於酸氣中用來控制起泡的發生及進一步的破裂是本事例的防治方法⁽¹⁰⁻¹¹⁾。

事例 2：

Class⁽¹²⁾ 報導在 1964 年 API-5 LX290 等級 (X42) 460mm 外徑 × 8.76 mm 壁厚的管線於酸氣環境 (80 至 85% CH₄ , 0.95 % max. H₂S , 8.7 % max. CO₂) 發生破壞。此管線乃平爐冶煉的全靜鋼，主要成份如下：

	%
C max	0.22
Mn	0.6
Si	0.15 ~ 0.40
P max	0.05
S	0.06

此管線乃縱方向的電阻銲接，於銲後並作高溫退火處理，同時作矯直處理

。於 4.5 MPa 氣壓下使用數月後，嚴重的泡腫及階梯狀破裂發生於管壁內側。從金相斷面發現硫化錳和矽酸鹽介在物值得注意，但也不會多到超乎尋常的程度。

事例 3：

Irving⁽¹³⁻¹⁸⁾ 報導於 1972 年波斯灣的海底輸油管線發生破壞事件。管線所有者爲了找出破裂的原因而花了 80 萬美金將兩段油管從 23 公尺深的水中吊起，經分析其化學成份屬於 448 等級 (X65)。

	%
C	0.13
Mn	1.30
Nb	0.013
Al	0.007
O ₂	(24 ~ 80 ppm)
S	0.004 ~ 0.010

此鋼材曾作控制軋延，且其橫向韌

性符合規格所定 -29°C 下Charpy值47.5焦耳。Irving發現破壞處含有鋸齒狀裂縫，此裂縫係沿著硫化物附近的層狀組織生長。劈裂狀破壞發生於硫化物尖端，並且有連接現象。洩漏的孔洞約 75mm^2 大，其位置並不在銲接部。這問題顯示鋼中的錳硫比例愈高，在低完軋溫度下，會造成有優生方位（texture）的組織。破裂即由氫於孔洞的壓力增高而造成，且與介在物的形狀有明顯的關係。Irving提供了上述分析結果給石油公司，因此石油公司也開始研究添加稀土元素於鋼中的效果。

事例4：

Moore和Warga^(9,27)報導在1974年經螺紋銲接的API-5 LX 290等級（X42）管線於酸氣環境下使用數星期即發生嚴重起泡及長達10公里的破裂。所有的裂縫皆屬細長的硫化錳所引起之階梯狀破裂。起泡現象很普遍，但於破壞區域並不特別明顯。破裂雖發生於銲道附近，但無法判定是由銲接缺陷所

引起。同時發現起泡及起始裂縫均發生於管線底部及兩旁，而於頂部並無破裂發生。

事例5：

Milo⁽¹⁴⁾報導在1977年伊朗，西德及加拿大相繼發生管線於酸氣環境下之硫化物破裂及起泡現象。

事例6：

1979年加拿大螺紋銲接管線於酸氣下發生階梯狀破裂問題，但尚未見公開的文獻討論。

一般性

Tanaka等人⁽¹⁵⁾研究管線材料於酸氣環境的破裂現象，而指出階梯狀破裂常發生於硬度較低的熱影響區附近，且與鋼材是否含有大量的細長非金屬介在物有關。

Groenveld和Fessler⁽¹⁶⁾研究酸氣收集線中管線破裂的情形，並分析了氣體成份如表2所示，發現裂縫在硫化氫佔0.00005至0.00035氣體百分比時，因起泡而產生，而在硫化氫只有

表2. 酸氣收集管線的氣體成份分析⁽¹⁶⁾

Line	H ₂ O		CO ₂	H ₂ O	Failure ⁽¹⁾
	Grains/ 100 SCF	Mole Fraction	Mole Fraction	Mole Fraction	
A	3.2	0.00005	0.0175	NR ⁽²⁾	Yes
B	17.7	0.00028	0.0583	0.0004	Yes
C	22.1	0.00035	0.0789	0.0004	Yes
D	0.21	0.000003	0.0258	0.0001	NO ⁽³⁾

(1) Failures initiated in blisters.

(2) NR = not reported; it was reported that the gas was saturated with water vapor at all pressures.

(3) Since the line has not failed, it is not known whether blisters have formed.

0.000003氣體百分比時不發生，且所有氣體中均有二氧化碳的存在。

Herbsleb等人⁽¹⁷⁾報導階梯狀破

裂可發生於鋼材不受力或僅受低壓力下，此與硫化物應力破裂不相同。

叁、試驗方法：

測試管線用鋼對階梯狀破裂的敏感程度方法，可依試片尺寸、形狀、應力、環境及測試技術而有所不同。其常用的方法如下：

1. 浸泡試驗

由 Cotton 所發展的 BP 試驗是最常使用來評估管線用鋼抗階梯狀破

裂能力好壞的方法。試片的尺寸為 $100\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times \text{厚度}$ ，厚度的大小與鋼板完軋後的大小相同。試片浸泡於飽和硫化氫的人工海水中 4 天（如表 3），然後垂直軋延方向將試片切成四等分，經研磨拋光觀察是否發生階梯狀破裂。

有許多學者採用此法但改變其測試溶液來研究階梯狀破裂的現象，

表 3. 浸泡階梯狀破裂試驗常使用的飽和 H_2S 溶液

Solution	pH	Severity of Environment
	5.1-5.4 ³⁰	
Synthetic sea water;	5.1-5.3 ²⁷	
ASTM D1141 without	5.1-5.4 ¹⁸	
heavy metal ions	5.1 initial ²³	
(BP Solution)	5.1-5.3 ²²	similar
	4.0-4.5 ¹⁸	
Pure water	4.3-4.6 ²²	
	4.8 initial ²³	increasingly
0.5% acetic acid	3.0-3.5 ¹⁸	severe
	3.5-3.8 ²²	
	3.0 initial ²³	
0.5% acetic acid	3.5-3.8 ²⁷	
5% sodium chloride	3.5-3.8 ²²	
(NACE Solution)	3.0-3.5 ³⁰	

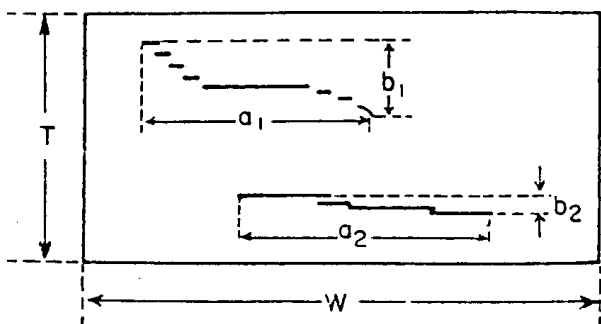
Kowaka 等人⁽¹⁸⁾曾經研究不同的實驗變數對材料抗階梯狀破裂結果的影響，因此標準化的試驗方法是必須的。

a. 金相法

浸泡試驗後金相觀察其橫切面，典型的階梯狀破裂如圖 2 所示，其破裂的數量及方向表示法如圖 3 所示。



圖 2：控制軋延鋼中發生的階梯狀破裂。圖中箭頭所指乃微細裂縫。⁽¹⁶⁾



Crack Sensitivity Ratio (CSR)

$$= \frac{\sum a \times b \times 100 \%}{W \times T}$$

Crack Length Ratio (CLR)

$$= \frac{\sum a \times 100 \%}{W}$$

Crack Thickness Ratio (CTR)

$$= \frac{\sum b \times 100 \%}{T}$$

圖 3：從金相觀察定量評估階梯狀破裂的方法

- (1) 裂縫長度比 (Crack length ratio)：表示軋延面的裂縫數量。
- (2) 裂縫厚度比 (Crack thickness ratio)：表示管線在厚度方向的裂縫數量。
- (3) 裂縫敏感度比 (Crack sensitivity ratio)：上兩比值的組合。在計算上述比例值大小時，許多學者均將試片上、下各 1mm 內的表面起泡裂縫忽略不計。

b. 氫吸收法

浸泡試驗後，某些研究者將試片復浸於 45°C 之甘油或水銀收集瓶中，擴散氫可被收集於瓶內，通常以每 100 克鋼中含若干毫升的氫氣 (NTP) 來表示。吸收氫量的多寡可用來評估階梯狀破裂的敏感度⁽¹⁹⁻²⁴⁾，如圖 4，可看出氫吸收量的大小與裂縫長度比的相關性。但

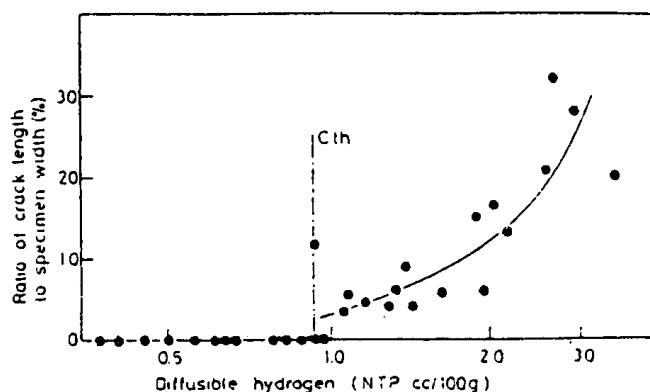


圖 4：階梯狀破裂和吸收氫間的關係。
C_{th} 表階梯狀破裂發生的臨界氫含量。⁽²²⁾

是，仍有若干學者無法贊同吸收氫與階梯狀破裂的密切關連性。^(9,25,26)

c. 超音波掃描

浸泡試驗後，試片也可作超音波掃描來評估階梯狀破裂。此法可以平面顯示裂縫的多寡，其結果常以覆蓋量百分比表示 (圖 5)。許多學者都曾經報導以超音波測量和其它方法所獲得有關階梯狀破裂程度的一致性。^(21,22,26-28)

2. 其它試驗方法

Croeneveld 和 Fessler⁽¹⁶⁾ 曾以 90 × 225 mm 及 90 × 175 mm 大小之試片作階梯狀破裂試驗。此試片的一邊通 0.1 mA/cm² 電流於含陰極毒劑之 0.004 % 硫酸中作六個月的陰極充氫，結果顯示泡腫及階梯狀破裂於截面金相上 (圖 2)。

Ikeda 等人⁽²²⁾ 使用含有 1.4 g/L 硫脲之 5 % 硫酸溶液來作陰極充氫試驗，由吸收氫量的大小及超音波檢查破裂覆蓋量來估計發生階梯狀破裂的臨界含氫量 (C_{th}) (圖 4)。Taira 等人⁽²⁸⁾ 認為浸泡試驗所得結果較實際情況嚴苛，故使用 100 × 100 mm 之試片作單面曝露試驗，同時以超音波掃描及金相觀察來評估階梯狀破裂。

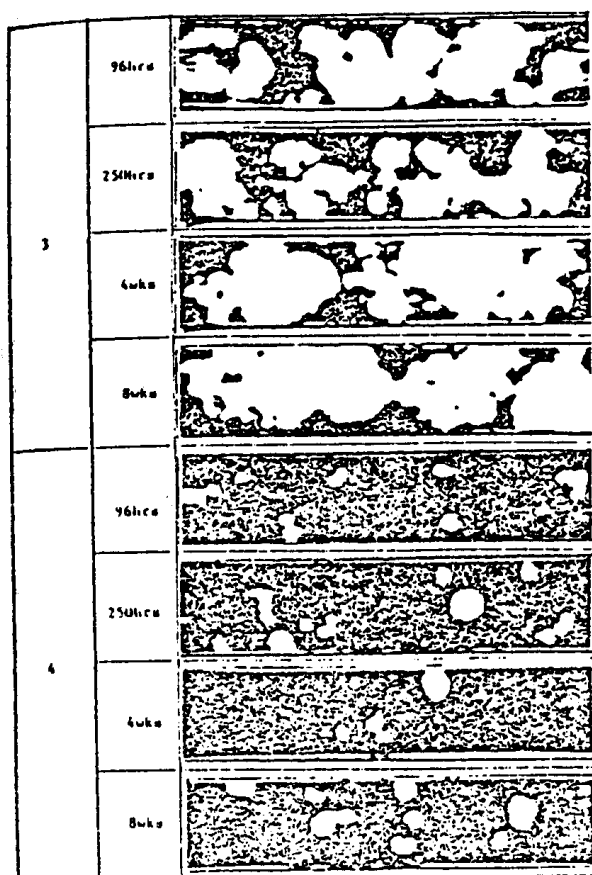


圖 5：試片於 N A C E 溶液中作浸泡階梯狀破裂試驗，然後使用超音波掃描所得結果。3 號及 4 號表兩種不同管件用鋼，其浸泡於溶液時間如上圖所示。⁽²⁸⁾

3. 全尺寸管件試驗

少數研究者以全尺寸管件曝露於硫化氫環境中來作試驗。Taira 等人⁽²⁷⁾將有縫銲接之管件曝露於飽和硫化氫之人工海水或 N A C E 溶液（表 3），然後以超音波掃描及磁粉探傷來評估階梯狀破裂。Ikeda 等人^(22, 23)也曾使用壓力容器鋼材作全尺寸試驗，其測試溶液包括了飽和硫化氫之純水、人工海水及 $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ 等環境。

4. 試片型狀

Kowaka 等人⁽¹⁸⁾建議浸泡試驗中試片厚度儘量接近原平板厚度，浸泡週期為 96 小時且試片厚度不可超

過 25mm。Taira 等人⁽²⁷⁾以 $20 \times 100\text{mm}$ ， $100 \times 200\text{mm}$ 及全尺寸等三種試片作浸泡試驗，發覺所使用的試片愈小，其階梯狀破裂愈明顯。當然學者發現事實上只有管件內層才曝露於酸氣環境中，所以完全浸泡整個試片並不能合理地模擬真實情況^(7, 16, 17, 22, 28)。Ikeda 等人⁽²²⁾明白地指出實際管線之氫含量從內層往外層遞減，但浸泡試驗中，氫氣可從四面八方進入試片內部，所以兩者所處的狀況不同。因此，Taira 等人⁽²⁹⁾研究了以單一表面來作階梯狀破裂試驗，發覺其結果與實際情形較接近。

肆、環境變數

接下來，我們討論影響階梯狀破裂的環境變數。此部份結果主要以浸泡試驗的結果為準，但其它試驗方法的結果也包括。

1. pH

Kowaka 等人⁽¹⁸⁾以浸泡的階梯狀破裂試驗比較了表 3 前三種 pH 值從 3.0 至 5.4 的溶液效應，所採用的試片，其一對階梯狀破裂較敏感，另一材料則較具抵抗能力。實驗的結果顯示隨著環境 pH 值的降低，階梯狀破裂愈容易發生。Ikeda 等人⁽²²⁾使用了表 3 中的所有溶液，由他們的結果顯示，腐蝕速率及氫吸收量隨著 pH 值的下降而增加。由圖 6 可看出在含有醋酸的低 pH 值溶液中，材料發生階梯狀破裂；而在較高 pH 值的溶液中，則無階梯狀破裂的現象。他們以 N A C E 溶液為基準，改變 pH 值從 3.4 至 5.7 發現 pH 下降則氫吸收量增加。Nakasugi 等人⁽³⁰⁾發現於 pH 值從 6 至 1 間，隨著 pH 值的下降，氫吸收量增加，但於 pH 值小於 4 時，此情形較緩和。

總之，於 pH 值在 1 至 6 間，隨著 pH 的下降，階梯狀破裂發生的機會增加。對階梯狀破裂敏感的鋼材，其對 pH 值改變造成的影響不大，皆會發生破壞；但對階梯狀破裂抵抗能力較佳的鋼材，其破壞只在低 pH 值才發生。

2. 溶解的氯化物

Ikeda 等人⁽²²⁾以浸泡試驗比較了表 3 的 4 種溶液。他們報導了在人工海水的環境比純水有更高的腐蝕速率及氫氣吸收量（圖 6）。對於 pH 較高的人工海水而言，此顯示溶解的鹽類（大部份為氯化物）有增加環境嚴苛性的趨勢。同理，儘管 NACE 溶液與 0.5 % 醋酸溶液有相似的 pH 值，含有氯化物的 NACE 溶液其嚴苛性也較 0.5 % 醋酸嚴重。Iino 等人⁽²¹⁾的實驗也證實有相同的結果。

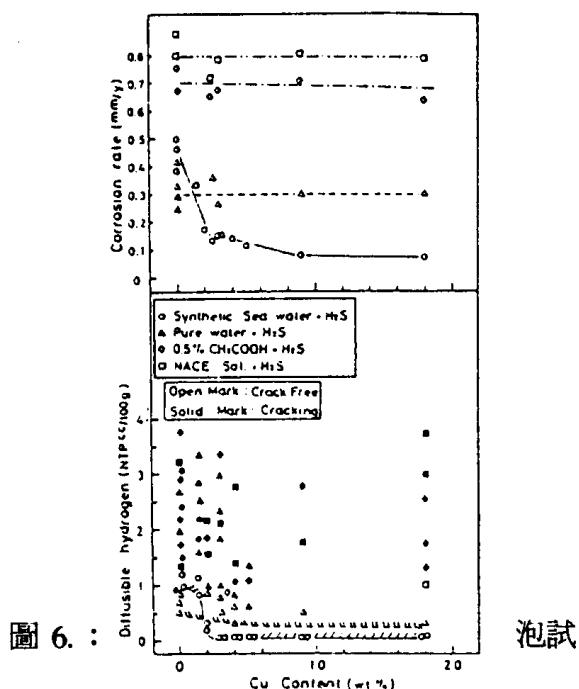


圖 6：

泡試

3. 表面狀態

NACE 規定浸泡試驗試片需乾磨至 320 號⁽⁸⁾。Kowaka 等人研究試片表面處理過程的影響，他們認為不管是濕磨、乾磨、電解拋光，加工

後表面及經酸洗等的各種處理，對於階梯狀破裂試驗的結果影響不大。而表面是否去脂完全才是重點⁽¹⁸⁾。

Taira 等人⁽²⁷⁾於全尺寸管件測試，在未處理、去脂、噴砂及研磨等處理中發覺階梯狀破裂與表面狀況無明顯關係。但是他們較贊同的標準處理方法為噴砂後再去油脂⁽²⁹⁾。Ikeda 等人在飽和硫化氫之純水下作全尺寸試驗，他們發現氧化銹皮於液態介質下會延遲階梯狀破裂的發生，但於氣態介質中則較不明顯，然而，氧化銹皮於 0.5 % 醋酸溶液中卻無阻止階梯狀破裂開始的效果。原油添加至酸氣溶液中有抑制階梯狀破裂的效果⁽²³⁾，Taira 等人⁽²⁸⁾同時發現在試片四邊被覆也可達相同效應。

4. 溫度

Kowaka 等人⁽¹⁸⁾於 5°~80°C 作浸泡試驗，發覺 15°~35°C 時階梯狀破裂最嚴重。是故，NACE 即以 25°C 作為階梯狀破裂試驗的標準溫度。當溫度高於 35°C 時階梯狀破裂發生的機會迅速降低，這是由於硫化氫濃度在飽和溶液中減少有關。

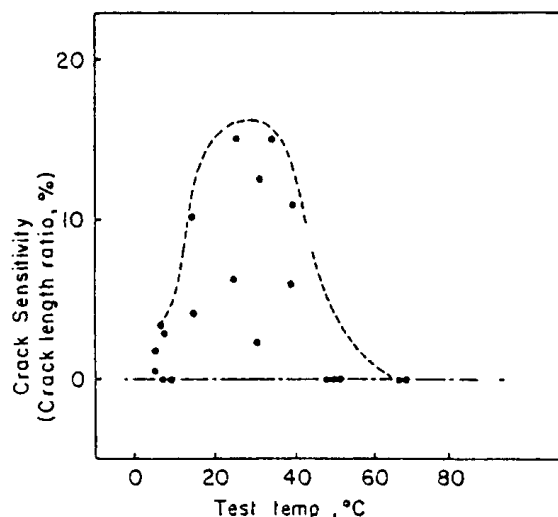


圖 7：於人工海水中作浸泡階梯狀破裂試驗的試驗溫度與破裂敏感度關係。⁽³⁰⁾

圖7乃Nakasugi等人⁽³⁰⁾在人工海水中於5°至70°C所得結果，此結果與Kowaka的相同。

5. 浸泡週期

在浸泡試驗中，Kowaka等人⁽¹⁸⁾發現敏感的鋼材至336小時，階梯狀破裂仍持續生長；另一方面，具抵抗能力的鋼材，到1000小時仍無階梯狀破裂的發生。目前，96小時的浸泡週期被視為已足夠顯示鋼材對抗階梯狀破裂的敏感程度。Taira等人⁽²⁸⁾在NACE溶液中作相同的浸泡試驗，其結果基本上與Kowaka相同。他們將浸泡時間增加至1344小時，某些鋼材階梯狀破裂仍持續進行，其餘鋼材似乎於250小時或67小時即達最大階梯狀破裂程度。

6. 除氣

Kowaka等人⁽¹⁸⁾發現先以氮氣經0, 1和72小時的除氣對於階梯狀破裂的結果並無太大差別。只是測試溶液若不除氣，於試驗開始階段會有混濁現象發生，因此，一般以1小時為除氣時間。

7. 四邊被覆

在許多浸泡試驗中，試片四週均作了被覆，此舉將減少氫吸收進而降低階梯狀破裂的發生。反之，未被覆之試片，所得的結果，又可能增加階梯狀破裂發生的機會。不幸的是，大部份試驗所得之結果常未註明其試片是否曾作被覆處理。

8. 硫化氫濃度

Ikeda等人⁽²³⁾曾在人工海水中作414和448級(X60和X65)全尺寸試驗來研究硫化氫濃度的影響。他們發現有三種鋼材於飽和硫化氫(>3000 ppm)溶液中發生階梯狀破裂，只有一種鋼材於1000 ppm硫化氫濃度下發生破裂；當硫化氫濃度降

至100ppm時，無破壞發生。因此他們認為造成階梯狀破裂的臨界硫化氫壓力為0.06至0.35atm(6至35Kpa)間。Nakasugi等人⁽³⁰⁾於45°至60°C之人工海水中所作試驗，結論為硫化氫需高於0.1atm(10Kpa)，階梯狀破裂才會發生。Wilde等人於飽和硫化氫之人工海水中作浸泡試驗(X60)，得CSR值在0.01至0.4%間。當硫化氫濃度降低，則時間延長至7.5倍，試片也無階梯狀破裂發生。此原因可認為是減少硫化氫濃度則降低氫吸收量。故其結論為臨界氫氣逸壓在 10^5 至 10^6 atm間，低於此壓力起泡不會發生⁽²⁵⁾。

總而言之，硫化氫的濃度高低與階梯狀破裂發生與否有關，NACE以0.35Kpa分壓來定義酸氣中硫化氫的臨界量，若硫化氫含量低於此濃度，則不易發生階梯狀破裂⁽²⁾。但是仍有一些學者在更低的分壓環境中也曾發現有起泡破裂現象^(31,32)。

9. 硫化氫—二氧化碳環境

自然的酸氣常包含CO₂, H₂O及H₂S。Iino等人⁽²¹⁾認為CO₂的添加會使H₂S的環境更嚴苛。Ikeda等人⁽²³⁾以存在人工酸氣(80 Vol % CH₄, 10 Vol % CO₂和10 Vol % H₂S)的人工海水作全尺寸試驗，結果顯示直至6個月也沒有破裂發生。接著又混合不同比例的CO₂和H₂S分壓於純水及5%氯化鈉溶液中作試驗，由圖8結果顯示，當鋼中氫吸收量(C_H)超過臨界氫濃度(C_{Hn})時，增加氣體的分壓會增加階梯狀破裂的發生。

Nakasugi等人⁽³⁰⁾同樣研究了H₂S—CO₂系統，他們將腐蝕行為分為四個部分如圖9所示。圖中顯示

Mark	Steel	C _{th}	(A)		(B)	
			C _o	HIC	C _o	HIC
○	01C-0.3Mn-0.010S (ordinary steel)	0.3 ~0.4	0.6	X	1.2	X
△	01C-0.3Mn-0.005S -0.30Cu (Cu bearing steel)	0.8 ~1.2	0.1	○	1.0	X
◇	004C-0.7Mn-0.001S -0.30Cu (Cu-treated steel)	1.8 ~2.0	0.1	○	1.1	○
□	003C-1.5Mn-0.001S (Ca-treated steel)	>2.5	0.7	○	1.2	○

(A): synthetic sea water - H₂S
(B): NACE solution - H₂S

C_{th}: minimum hydrogen content necessary for crack initiation
C_o: hydrogen content absorbed in steel from environment
(unit: NTP cc/100g)

(X: cracking ○: crack free)

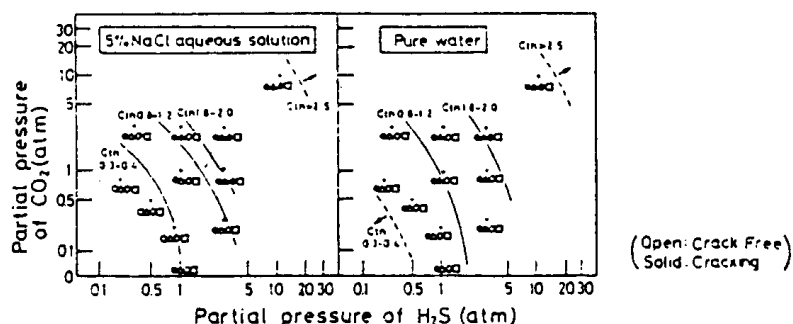


圖 8：浸泡試驗中各種 CO₂ 與 H₂S 的分壓對鋼材敏感度的影響。(22)

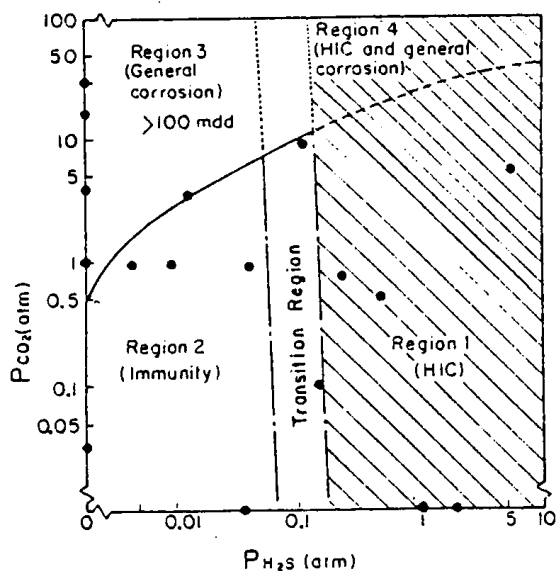


圖 9：在 45° 至 60°C 的人工海水中通入不同比例的 H₂S 及 CO₂ 的腐蝕現象。(30)

CO₂ 壓力的大小並未明顯影響階梯狀破裂發生的臨界硫化氫濃度，此結果與上述 Ikeda 等人的結果不同。

伍、冶金變數

1. 鑄造規範

鑄造時，不純物及合金元素的偏析是影響鋼材發生階梯狀破裂的重要冶金因素之一。前者導致非金屬介在物濃度增加。後者使組織不規則區域增加，兩者都對階梯狀破裂的抵抗有不良影響。

許多研究者均報導商業管件用鋼對階梯狀破裂的敏感度與試片的位置有關，通常偏析愈嚴重處愈易發生破壞。(18, 20, 23, 33) Moore 和Warga⁽⁹⁾ 建議儘可能取偏析嚴重區域來作階梯狀破裂評估。對於鋼錠鑄造及連續鑄造兩種方式中，偏析程度對階梯狀破裂的影響，許多學者比較不同等級、不同成份的鋼材，認為連續鑄造和鋼錠鑄造的鋼材之抗階梯狀破裂的性質並無太大的不同；(25, 28, 33) 但另一些學者則認為連續鑄造較鋼錠鑄造更能控制介在物的數量及位置，有較佳的性質^(9, 17)。

實驗室所煉之小鋼胚因偏析少，成分控制均勻，故其抗階梯狀破裂性質較佳。(12, 23, 25, 33, 34) 而現場大鋼胚

所軋製的鋼板，其抗階梯狀破裂的性質就與試片的位置有關了（圖10。）。

(23)

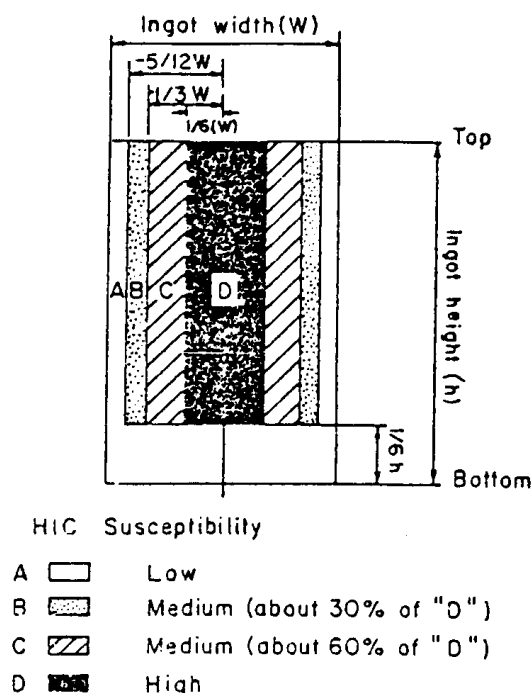


圖10：大型鋼胚中不同鋼胚位置的階梯狀破裂敏感度。(23)

2. 除氣規範

Moore 和Warga⁽⁹⁾ 選擇了 14 種管件用鋼作階梯狀破裂試驗，他們發現全靜鋼 (fully killed steels) 比半靜鋼 (semi-killed steels) 易發生階梯狀破裂。在此文中，全靜鋼是以矽和鋁來除氧，而半靜鋼僅以矽來除氧。因此有人推斷鋁的添加與階梯狀破裂的發生有關。為了解釋上述現象，Moore 和Warga 指出，提高除氧量會導致硫在鋼液中的溶解量提高，使得橢圓形的 Type I MnS 在軋延時轉變為長條形的 Type II MnS 之機會增加。而半靜鋼，硫化物於鋼液凝固前均以固化，因此形成球狀。全靜鋼，硫化物於最後鋼液凝固時仍存在，因此常於沃斯田鐵晶界及樹枝狀晶間形成薄膜狀凝固⁽⁹⁾。Ikeda

等人⁽²³⁾ 也曾報導淨面鋼 (rimmed steels) 和半靜鋼中，硫化錳介在物屬球狀的 Type I，且此 MnS 不容易因熱軋延而被拉長。因此階梯狀破裂不易發生在此種鋼材中，若發生，則僅可能於 Mn-O-Si 介在物附近發生。

3. 非金屬介在物

a、硫化錳

自 1970 年，天然氣輸送管線的階梯狀破裂開始被懷疑與長條狀的 Type II MnS 介在物有關^(9,13)。實驗室的浸泡階梯狀破裂試驗已有了初步的證據：Coldren 和 Tither⁽³⁵⁾ 於研究 448 級 (X65) 油管用鋼中，發現階梯狀破裂開始於非金屬介在物與鋼鐵界面的孔洞上，而散佈的波來鐵、變韌鐵及麻田散鐵並不扮演起始點的角色。分析破斷面的非金屬介在物，除了硫化錳和稀土元素外，並含有鋁、矽及鈣等。

Wilde 等人⁽²⁵⁾ 將 290 至 414 級 (X42 至 X60) 管線用鋼施以浸泡試驗後，發生階梯狀破裂的鋼材復浸於 -196°C 的液態氮中，接著作衝擊試驗。破斷面以 SEM 觀察，並使用 EDS 來分析非金屬介在物，發現階梯狀破裂優先開始於長條的 Type II MnS 介在物，此證實其他學者的觀點。其並作進一步的研究，發覺玻璃纖維狀的矽介在物或塊狀的鈰碳氮化合物也有扮演起始點角色的機會。

b、硫含量

從階梯狀破裂和 MnS 及其它介在物的關連知，降低鋼中介在物的數量當可有效減少階梯狀破裂的發生，其中一種方法就是降低鋼中硫和氧的含量。對於硫含量的影響說

法很多，有人認為減少硫含量則可降低階梯狀破裂發生的機會；但也有人說硫含量的降低並不足以消除階梯破裂。

Herbsleb 等人⁽¹⁷⁾對 414 級 (X60) 連鑄鋼材實驗所作的報導，CTR 值隨著硫含量的降低而降低，在 0.002% S 以下，則無階梯狀破裂發生。相反的，Iino 等人⁽²¹⁾卻報導硫含量低至 0.001% 仍無法完全消除階梯狀破裂的發生。

Nishimura 等人⁽²⁴⁾對 API 5 L X 290 至 448 級 (X42 至 X65) 管線用鋼作浸泡試驗，當鋼中硫含量在 0.004% 以上時，階梯狀破裂的平均裂縫長度正比於硫含量。

Miyoshi 等人⁽³³⁾對於偏析輕微的鋼錠，發現隨著硫含量的降低，階梯狀破裂發生的機率也下降 (圖 11.)，但偏析嚴重之鋼錠試片，階梯狀破裂與硫含量關係不明顯。曾有人報導，硫含量在 0.01% 以下，微結構偏析比硫含量更易影響階梯狀破裂的發生。

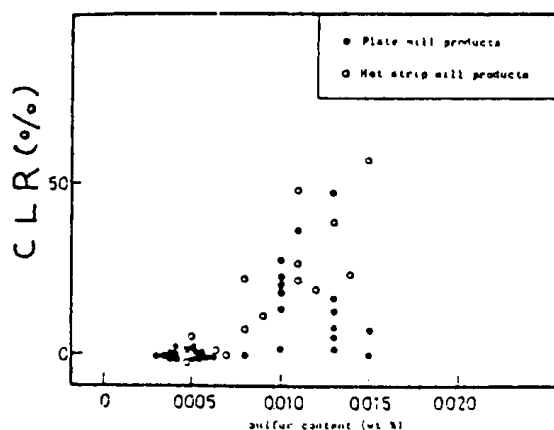


圖 11：管線用鋼不同硫含量對 C L R 值的影響。⁽²³⁾

Nakasugi 等人⁽³⁰⁾建議能抗階梯狀破裂之鋼材，其在輕微酸氣

環境中使用，必須限制 $S \leq 0.006\%$ ， $0 \leq 0.005\%$ ；而在嚴苛酸氣環境下使用，必須 $S \leq 0.002\%$ ， $0 \leq 0.003\%$ 。

c、型狀控制

一般學者均同意，擁有尖銳的邊和大的表面之介在物常是發生階梯狀破裂的起始點。故介在物的幾何形狀似乎較化學成分更易影響階梯狀破裂的發生。在下面的討論，從一些學者的研究結果知，適當的介在物型狀控制能有效地阻止階梯狀破裂的發生。

Parrini 和 Devito⁽¹⁹⁾發現添加適當的稀土金屬可抵抗階梯狀破裂的發生。Iino 等人⁽²¹⁾認為要球化介在物形狀需添加 0.01% Ti 和適當的稀土金屬。Nakasugi 等人⁽³⁰⁾使用鈦、稀土元素或鈣來作形狀控制以降低階梯狀破裂的敏感度 (圖 12.)。Taira 等人⁽²¹⁾報導，從裂縫發生的立場來看，去硫和以稀土金屬及鈣作介在物形狀控制均能降低階梯狀破裂敏感度。

Miyoshi 等人⁽³³⁾添加鉀來球化硫化錳達到降低階梯狀破裂發生的目的。但是，裂縫可能發生於叢狀介在物，並沿著鋼錠中偏析所造成的不規則顯微組織生長。

Blanchard 和 Sourdillon⁽²⁶⁾也發現添加鉀能球化介在物達到控制階梯狀破裂發生的目的。但是對於叢狀的非金屬介在物則球化不完全，故仍有發生階梯狀破裂的機會。

Tanaka 等人⁽¹⁵⁾建議以減少硫含量和加鈣之形狀控制來避免階梯狀破裂。他們的報導並著重硫和鈣硫比的關係。Matsuda 等人⁽³⁶⁾報導非常少量的硫化錳就會導致階梯狀破裂發生；然而，氧化物 (三

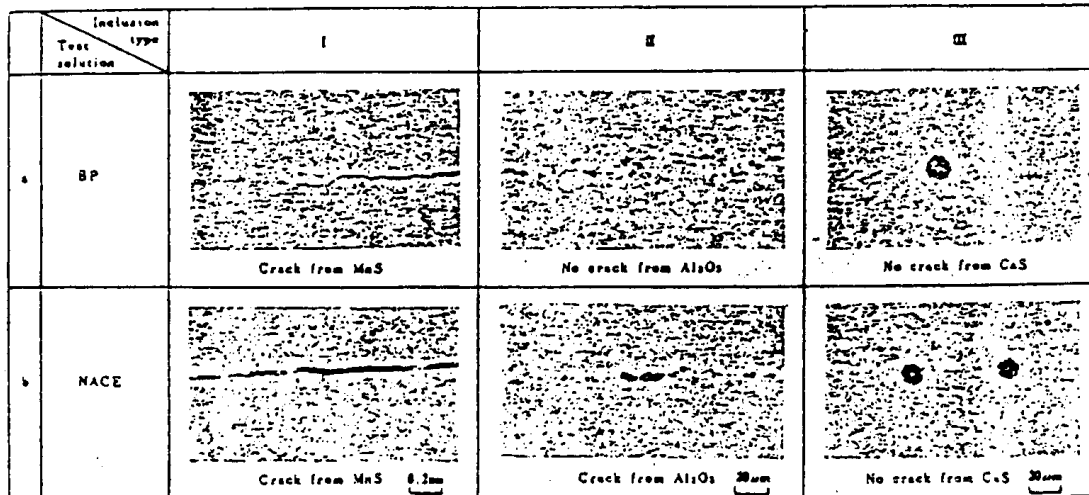


圖 12：觀察鋼材截面金相於 BP 和 NACE 溶液中所作階梯狀破裂試驗結果。(30)

氧化二鋁、稀土金屬氧化物) 和稀土金屬硫化物只有存在於平面形態，才有引起階梯狀破裂發生的機會。鈣吹射處理能減少硫化錳及其它有害的介在物，使鋼材有良好的抗階梯狀破裂發生之能力。

4. 成型規範

a、控制軋延

Moore 和 Warga⁽⁹⁾ 指出降低軋延溫度易使硫化錳發生變形，因此控制軋延常因軋延溫度低使長條狀的 Type II 硫化錳生成，增加階梯狀破裂發生的位置。Parrini 和 Devito⁽¹⁹⁾ 也曾研究軋延製程對鋼材抗階梯狀破裂的影響如圖 13 所示，高完軋溫度 (900°C) 較低完軋溫度 (790°C) 有較優異之抗階梯狀破裂性質。

Miyoshi 等人⁽³³⁾ 研究控制軋延中完軋溫度的影響，他們發覺在低完軋溫度 (650°C)，硫化錳介在物容易因軋延被拉長；然而當完軋溫度介於 700° 至 950°C 間，增加介在物長度將增加階梯狀破裂裂縫長度，而與完軋溫度無關。對於含有 0.016 % S 的敏感鋼，隨著

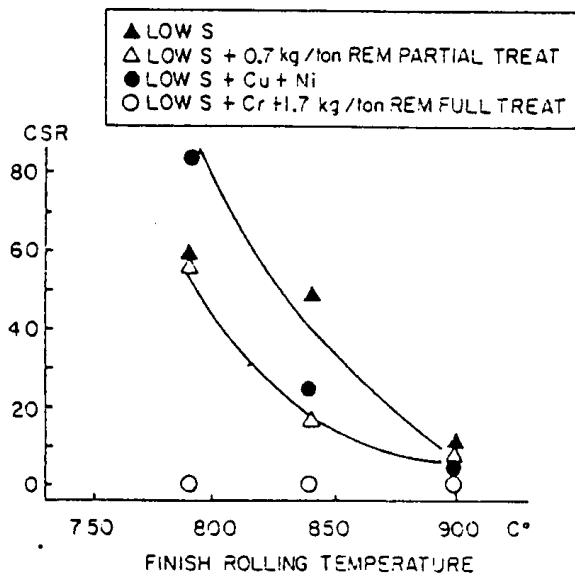


圖 13：控制軋延的完軋溫度對階梯狀破裂敏感度的影響。(19)

完軋溫度的降低，階梯狀破裂的敏感度也增加；反之含有 0.007% S 的抵抗鋼，完軋溫度低至 700°C，仍無裂縫的發生。而且，鋼板在 700°C 軋延 (約 2% 冷間軋延量) 顯示些許軋延量對階梯狀破裂並無影響。因此，對於低硫鋼而言，控制軋延的低應變量對階梯狀破裂發生的影響不大。

b、冷間軋延

Ikeda 等人⁽³⁴⁾認為鋼材經加工、製造的變形量也會影響階梯狀破裂的發生。他們研究鋼板軋延方向的冷軋延量及冷拉伸變形量與階梯狀破裂的關係，發現當塑性變形量超過 20%，則明顯增加階梯狀破裂裂縫的長度；當變形量小於 20%，則裂縫長度反而減少（圖 14）。

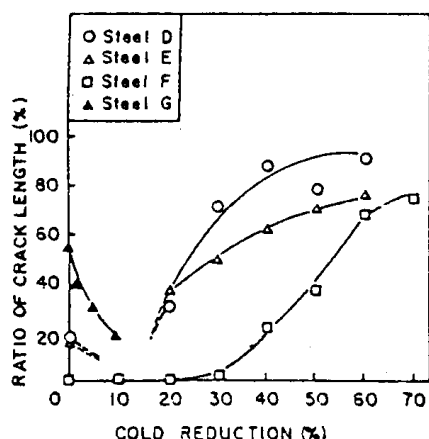


圖 14：於飽和硫化氫人工海水中作浸泡試驗的冷加工對 CLR 值的影響。⁽³⁴⁾

Parrini 和 Devito⁽¹⁹⁾也曾研究冷變形量與階梯狀破裂的關係，卻發現變形量在 2 至 16% 間，隨著變形量的增加，階梯狀破裂裂縫長度也隨著增加，此與 Ikeda 所述恰好相反。目前對於冷軋延量的影響尚未完全清楚，不過由上述討論可知變形量在 2% 或更小，對於破裂的發生並無不良影響。

5. 顯微組織

a、不規則的顯微組織

Miyoshi 等人⁽³³⁾發現裂縫常發生於介在物附近而沿著不規則組織生長。這些不規則組織不是正常的波來鐵—肥粒鐵組織，而是低溫變態組織，好比麻田散鐵或變韌鐵。此不規則組織常富含錳及磷。由試驗得知，高錳及磷的偏析處，會

產生不規則組織而易導致氫脆化的發生。

Ikeda 等人⁽²³⁾證實了上述結果，其報導管線用鋼若不含不規則組織，其抗階梯狀破裂性質優於含有此組織之鋼材。Taira 等人⁽²⁷⁾發現階梯狀破裂易沿著波來鐵帶或低溫變態組織（變韌鐵帶、島狀麻田散鐵）生長、傳遞。

Groeneveld 和 Fessler⁽¹⁶⁾

對於油管用鋼作陰極充氫，他們發現裂縫位於波來鐵、肥粒鐵及麻田散鐵的帶狀組織處（圖 15）。因此他們認為帶狀組織能以氫脆化機構幫助裂縫生成。同樣，Moore 和 Warga⁽⁹⁾也報導裂縫與母材帶狀組織有關。

相反地，Coldren 和 Tither

⁽³⁵⁾報導非金屬介在物是唯一能影響階梯狀破裂的組織特徵，他們並未直接發現階梯狀破裂有發生於 Nb—V 鋼的波來鐵帶或 Mo—Nb 鋼的非層狀波來鐵、變韌鐵和麻田散鐵附近的趨勢。

b、熱處理

許多學者均報導熱處理能降低鋼發生階梯狀破裂的敏感度。Iino 等人⁽²¹⁾發現 650°C 回火 0.5 小時能增加針狀肥粒鐵抗階梯狀破裂的能力，但對帶狀波來鐵—肥粒鐵並無明顯增加的效果。因回火針狀肥粒鐵，將島狀麻田散鐵分解成雪明碳鐵和肥粒鐵，增加韌性及抗蝕力，且同時消除內應力。他們同時研究淬火再回火及正常化等熱處理的影響，發覺兩者所能降低的敏感度有限。

Taira 等人⁽²⁷⁾認為淬火再回火比控制軋延鋼材更能抵抗階梯狀破裂的發生。淬火再回火熱處理可



圖15：部份階梯狀破裂沿著肥粒鐵和麻田散鐵的帶狀組織生長、傳遞
(16)

同時降低裂縫的數目及大小。此種熱處理的優點，可減少高完軋溫度的波來鐵帶或使低溫變態組織更均勻。

Nishimura 等人⁽²⁴⁾ 將 290 至 448 級 (X42 至 X65) 鋼材作正常化及淬火再回火熱處理，正常化得細肥粒鐵一波來鐵組織，淬火再回火得回火麻田散鐵組織，兩者均降低 414 至 448 級 (X60 至 X65) 鋼材 (低硫) 之階梯狀破裂發生的敏感度。

Nakasugi 等人⁽³⁰⁾ 以低硫且未作非金屬介在物型狀控制之鋼材為例，淬火再回火鋼材比控制軋延鋼材大量減少直線型破裂的數目，更適用於酸氣環境。

c、銲接

Moore 和 Warga⁽⁹⁾ 報導管線在酸氣環境常於螺紋銲接附近發生破裂，但此破裂不會與銲道缺陷相結合。實驗室的試驗，階梯狀破裂不會發生於銲道或熱影響區。Taira 等人⁽²⁷⁾ 以直線銲接有縫鋼管作試驗，發現階梯狀破裂發生於母材及

熱影響區，但不發生於銲接金屬上。因為銲接金屬的樹枝狀組織中之氧化介在物呈球狀散佈，使抗階梯狀破裂能力增強。然而，Ikeda 等人⁽²³⁾ 卻指出銲接會造成直線內裂縫，導致階梯狀破壞，是很危險的。

Herbsleb 等人⁽¹⁷⁾ 在他們的研究發現，階梯狀破裂不會發生於直線銲接鋼管的銲接金屬區或低氧且硫含量達 0.025% 的無縫鋼管。Tanaka 等人⁽¹⁵⁾ 研究潮濕硫化氫環境對管件的影響，他們於銲接熱影響區發現大量的長條狀非金屬介在物，階梯狀破裂即於此區域發生 (他們稱 Type I 硫化物應力腐蝕破裂)。

6. 合金元素

a、銅

許多研究者都認為銅的添加對管件用鋼抵抗階梯狀破裂的發生有益。^(17, 20-22, 24, 27, 33, 34)

於飽和 H_2S 人工海水中，若鋼中含有 0.25% 銅會生成黑色且具保護作用的薄膜，此層經分析為 FeS_{1-x} (Mackinawite) 且富含銅。因而腐蝕速率及氫吸收速率均下降，且階梯狀破裂被抑制，如圖 16 所示⁽²⁰⁾。然而，含銅鋼須在

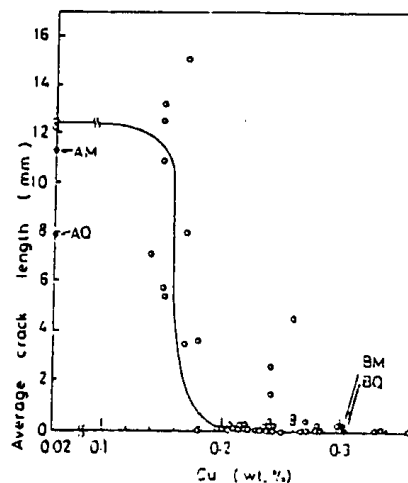


圖16：銅合金添加對階梯狀破裂的效應。⁽²⁰⁾

環境中能形成保護膜才具優異性。例如：將鋼於嚴苛環境下作陰極充氫，銅的添加並不能避免階梯狀破裂的發生^(16, 17, 34)。又好比含銅鋼於 $\text{PH} < 4.5$ 或 4.8 的飽和硫化氫溶液中，並不能形成有效保護膜^(27, 37)。因此，鋼中銅合金的添加對於NACE溶液（ $\text{pH} \div 3.5$ ）的測試是沒有助益的^(22, 27, 29, 30)。

適當的合金元素添加可增強含銅合金的效果。Ikeda 等人⁽²²⁾發現添加 $1\% \text{Co}$ 於含銅鋼中可減少氫吸收量及降低階梯狀破裂的發生。同樣地，添加 Sn 、 Al 和 Ti 也有好的助益。Iino 等人⁽²¹⁾也報導 $0.01\% \text{W}$ 的添加有益於銅的效應。另外，當少量的氫脆化毒劑如： Se 、 Te 和 Sb 的添加，會增加含銅鋼的氫吸收量，但不影響一般性腐蝕或階梯狀破裂發生的現象是較奇怪的。可是， As 的添加，結果卻又與上述現象不同⁽²²⁾。

其它合金元素添加常有害於銅的效應。Nishimura 等人⁽²⁴⁾報導 $0.1\% \text{Mo}$ 的添加將損害含銅鋼之抗階梯狀破裂性質且同時增加腐蝕速率與氫吸收量。其原因一般認為鉬會干擾保護膜的生成。Ikeda 等人⁽²²⁾研究發現 $1\% \text{Mo}$ ， $2\% \text{Ni}$ 和 $0.1\% \text{W}$ 是有害的。Iino 等人⁽²¹⁾報導 Mo 或 Ni 的添加，將不利於含銅鋼之階梯狀破裂抵抗力。

b、鉻

Parrini 和 Devito⁽¹⁹⁾ 於飽和 H_2S 人工海水中作階梯狀破裂試驗，發現 $0.3\% \text{Cr}$ 添加有利於鋼材抗階梯狀破裂性質。同樣地，Iino 等人⁽²¹⁾認為 $0.6\% \text{Cr}$ 能明顯降低氫吸收量。Nishimura 等人⁽²⁴⁾發現鉻和銅可共同添加以

抑制階梯狀破裂的發生。Nakasugi 等人⁽³⁰⁾同意上述觀點，並建議 0.5 至 $0.6\% \text{Cr}$ 加入 0.2 至 $0.3\% \text{Cu}$ 能明顯增加管件抵抗階梯狀破裂的能力。

c、鎳

Nishimura 等人⁽²⁴⁾報導，添加 $0.6\% \text{Ni}$ 或更多可大量減少氫吸收量。Iino 等人⁽²¹⁾發覺於浸泡實驗中， $0.2\% \text{Ni}$ 可減少氫吸收量。雖然實驗結果顯示鎳的添加不利於銅的效應^(19, 21, 22)，但是 Nakasugi 等人⁽³⁰⁾建議 $0.2\% \text{Ni}$ 加入含 $0.3\% \text{Cu}$ 鋼中，有助抵抗階梯狀破裂發生的能力。此顯示，少量的鎳添加仍有助於銅的效應。

d、鈷

Iino 等人⁽²¹⁾發現添加鈷直到 0.08% 有很少或有害於氫吸收的效應。然而，Ikeda 等人⁽²²⁾研究鈷添加的效應，發覺 $0.5\% \text{Co}$ 能降低氫吸收量，但真正有顯著效果者，需添加至 $1\% \text{Co}$ 以上。如前所述，鈷可與銅共同添加，含有 $1.1\% \text{Co}-0.28\% \text{Cu}$ 鋼有相當低的氫滲透速率和氫吸收量如圖 17 所示。此優異的性質甚至當環境 pH 值降至 3.5 仍然存在。

e、錳

Nishimura 等人⁽²⁴⁾於飽和 H_2S 人工海水中發現錳添加至 1.8% 以上有減少氫吸收的效應。然而，Taira 等人⁽²⁷⁾在 NACE 溶液中卻發覺於 0.8 至 $1.8\% \text{Mn}$ 間，隨著錳含量的增加，裂縫的嚴重性也隨之增加。Iino 等人⁽²¹⁾也指出直到 $4\% \text{Mn}$ 添加，對氫吸收很少或有負面的影響。

f、其它

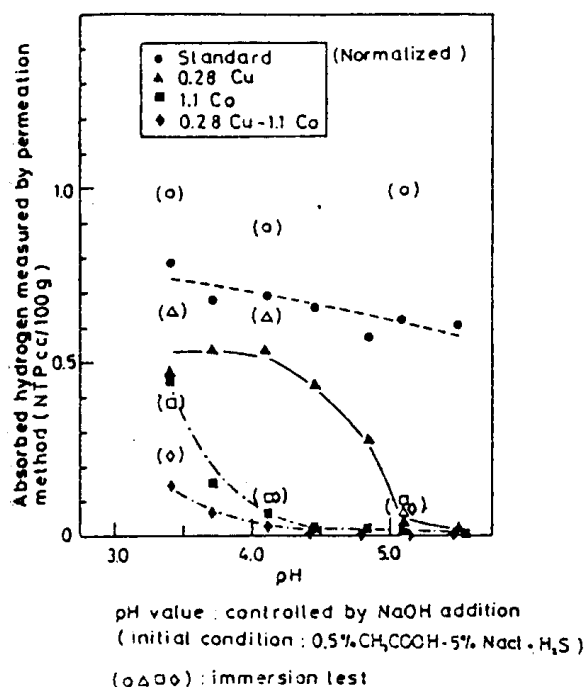


圖17：合金元素添加對管件用鋼於飽和 H_2S 溶液中氫吸收量多寡的效應
(22)

Iino 等人⁽²¹⁾ 在 H_2S 環境中，對於合金元素的添加能影響氫吸收的效應作了廣泛的研究，綜合其實驗結果如下：合金元素添加能有效降低氫氣吸收者有：0.3% Cu；0.6% Cr；0.08% Bi；0.2% Ni；0.02% Rh；0.08% Pd 或 Pt。合金元素添加有少許或負面影響氫氣吸收者有： $\leq 0.32\%$ Al； $\leq 0.5\%$ Y； $\leq 0.08\%$ Zr 或 Hf； $\leq 0.8\%$ Si； $\leq 0.08\%$ Ta； $\leq 0.4\%$ Mo； $\leq 0.02\%$ W； $\leq 4.0\%$ Mn； $\leq 0.08\%$ Co 或 Ir。另外，從他們的評論中，0.02% Ti，0.02% Ge 或 0.2% Sn 對腐蝕速率及氫吸收有少許的影響，因此我們也假定他們的效應屬於上述第二類的。

陸、應力變數

1. 鋼材的強度

Miyoshi 等人⁽³³⁾ 報導階梯狀破裂可於高強度及低強度鋼中 (UTS：297 至 786 MPa) 發生。在他們的研究中，證實降伏強度 (YS) 從 469 至 524 MPa 的管線用鋼會發生階梯狀破裂。而其他研究者也相繼於 YS 從 327 至 400 MPa⁽¹⁹⁾ 和 YS 從 147 至 600 MPa⁽¹⁷⁾ 以及 X42 至 X60⁽⁹⁾ 和 X42 至 X65^(24,27) 等油管用鋼中發現階梯狀破裂的例子。

在這些學者中，有兩篇文獻認為鋼材的強度與階梯狀破裂發生與否無關^(9,24)；另外三篇文獻則沒有研究強度的影響^(17,19,33)。相反地，Taira 等人⁽²⁷⁾ 報導，YS 從 290 至 448 MPa 的鋼材，裂縫的大小隨著強度的增加而增加。Ikeda 等人⁽³⁴⁾ 指出，抗拉強度 (UTS) 在 690 MPa 以上的鋼材，隨著強度的增加，其階梯狀破裂和硫化物應力破裂的敏感度同時增加。但是他們也提到非金屬介在物和不規則顯微組織的影響要遠大於強度因素。而鋼材的硬度位於 HRB 80 至 HRC 18 間 (UTS 約在 503 至 745 MPa 間)，他們卻發現階梯狀破裂與硬度的關係並不顯著 (圖 18)。

2. 內應力

Ikeda 等人⁽³⁴⁾ 以有限元素法分析了 X52 鋼材於充氫後，內部裂縫於介在物附起生長情形。並由此預估足夠造成裂縫尖端塑性變形的氫氣壓力，應變區域的分佈以及主應力的方向。由這些資料，他們假設了階梯狀破裂的機構如下：

(1) 氫分子的壓力造成母材金屬與介在物間的分離，並於裂縫尖端產生塑性

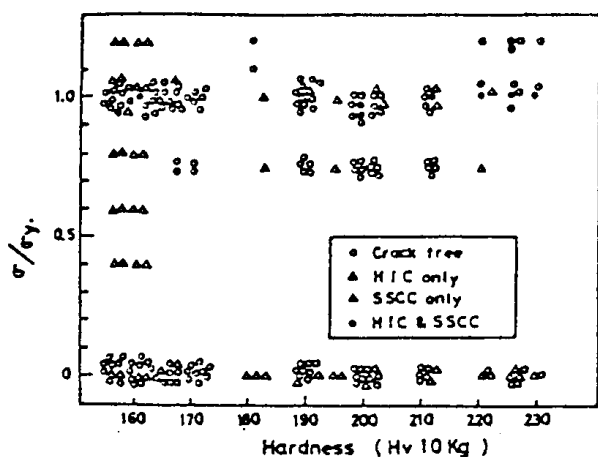


圖 18：飽和硫化氫溶液中，各種硬度的管線用鋼試片受外力作用的試驗結果。⁽³⁴⁾

變形；(2)塑性區域因氫滲透而變脆；(3)裂縫垂直起泡破裂的方向而沿著脆性區域生長。圖 19 顯示此裂縫的生長步驟。Iino⁽³⁸⁾ 也曾分析內裂縫因充氫而連結的情形，並提出類似上述的破裂機構。

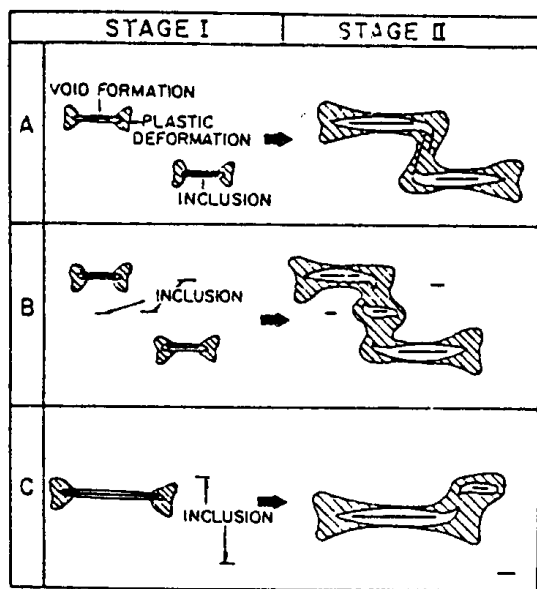


圖 19：階梯狀破裂發生的示意圖。其中，裂縫由介在物表面開始生長。⁽³⁴⁾

3. 外加應力

雖然階梯狀破裂的發生主要於未受應力的試片，但是試片在受拉應力

作用下，內部的裂縫或起泡現象仍常被發現^(6,7,15,17,27,34,38,39)。

Ohki 等人⁽³⁹⁾ 曾觀察裂縫生長的形態。某一普通鋼若於硫化氫環境下作彎曲束定 (Bent-beam) 試驗，破壞外觀顯示短而平行的內裂縫與垂直於拉伸應力方向的主裂縫連結，如圖 20a。而當鋼材添加稀土金屬作介在物形狀控制後，其內部微細裂縫皆受抑制，顯示的破裂外觀如一般硫化物應力破裂 (圖 20b)。由此結果顯示，某鋼材於未受應力下若有好的抗階梯狀破裂能力，則試片於受應力作用下，似乎也有好的抗硫化物應力破裂能力。然而，上面的觀察並無法作有效的例證。因此，Ikeda 等人⁽³⁴⁾ 作了類似的試驗，發現只有一種鋼材未發生階梯狀破裂卻發生硫化物應力

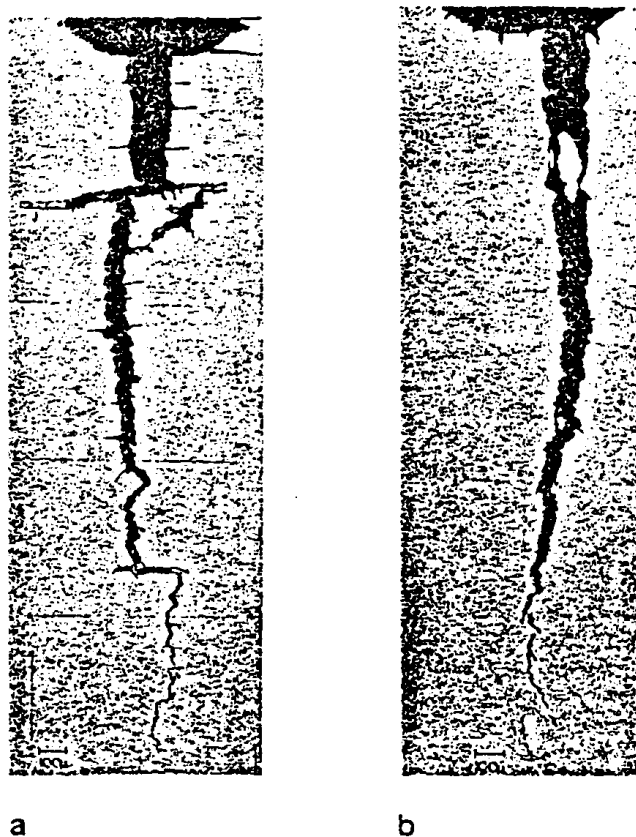


圖 20：裂縫由試片凹痕向內部生長情形 (a) 一般鋼材，(b) 經介在物型狀控制鋼材。⁽³⁹⁾

破裂現象。可是，Herbsleb 等人⁽¹⁷⁾提出相反看法，他們研究YS 從150至600MPa的鋼材，發現階梯狀破裂與硫化物應力破裂並無任何關係（如圖21。）。

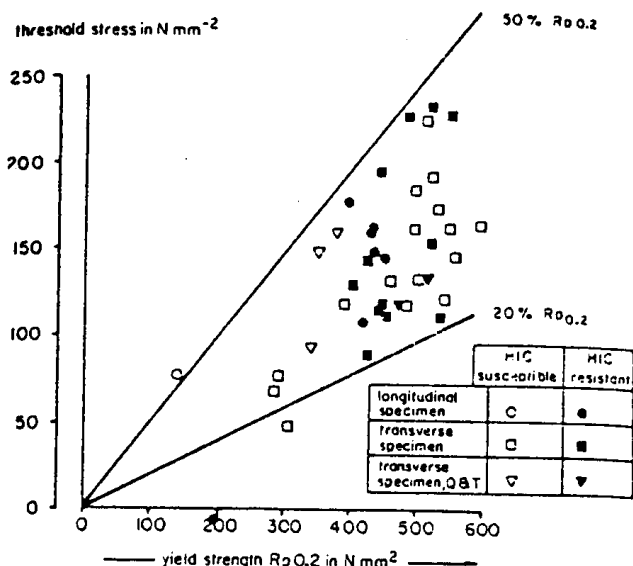


圖21：在含硫化氫的醋酸溶液中（pH = 3），硫化物應力破裂的臨界應力與降伏強度和階梯狀破裂敏感度關係。⁽¹⁷⁾

Ikeda 等人⁽³⁴⁾以HRB 80至HRC 18的鋼材作試驗，顯示階梯狀破裂的發生與外加應力無關；另一方面，硫化物應力破裂於外加應力在降伏應力附近時才發生（圖18）。他們分析外應力對階梯狀破裂的效應只在幫助裂縫的生長，但由圖18的結果顯示鋼材對階梯狀破裂的敏感度並不隨外應力的增加而增加。

Iino 等人⁽⁴⁰⁾研究X65鋼材發現裂縫態與應力有關。若拉應力在0至降伏強度間，內部氣泡形成堆積，氣泡的大小與間隔約100 μm 。破壞的發展是由某一主裂縫連結許多微細裂縫而成，外觀近似圖20a。若外應力位於降伏強度附近，破壞是由發生

在滑移面上的氫脆化裂縫連結而成，且破壞面與應力軸約呈45°；Iino 等人⁽⁴⁰⁾對硫含量在0.007至0.025%之X65鋼作進一步研究，於外加應力70%YS時，泡腫長度在20至100 μm 間，且彼此間隔在20至200 μm 間。同時發現兩者均與硫含量的高低無關。

4. 殘留應力

Taira 等人⁽²⁷⁾以全尺寸試驗研究鋼管經銲接後殘留應力的效應。試驗中發現，裂縫只發生於母材或熱影響區附近，但鋼管外表面殘留應力最大區域卻無破裂現象發生，因此殘留應力的大小似乎與階梯狀破裂無關。

柒、總 結

1. 前言

- (1) 管件用鋼（特別是硬度高於HRC 22）在 H_2S 環境中於張應力下容易發生破壞的現象早被發現。當此破壞機構是由表面裂縫於腐蝕環境中垂直於應力方向往材料內部生長，且通常會產生分枝現象者，稱之為硫化物應力破裂。
- (2) 一些管件用鋼曝露於 H_2S 環境中，不論有無外加應力，常導致內部泡腫及平行軋延方向的破裂，且此裂縫常垂直連結成階梯狀，本文稱為階梯狀破裂。
- (3) 因為氣體輸送管線常因發生階梯狀破裂而破壞，故研究此破裂現象是重要的。

2. 破裂實例

- (1) 本文舉了6個重要的氣體輸送管線發生階梯狀破裂的例子。

3. 試驗方法

- (1) 「浸泡階梯狀破裂試驗」是最普遍用來研究管件用鋼發生階梯狀破裂與否的方法。在此試驗中，未受應

力的試片浸泡於飽和硫化氫溶液中 4 天，而溶液常為人工海水（B P 溶液）和較嚴苛的 NACE 溶液。

- (2) 浸泡試驗後階梯狀破裂損壞分析，常將試片橫切面經研磨、拋光以顯微鏡作定量觀察。另外，以氫吸收量或超音波掃描來評估試片破裂的程度也是常用的方法。
- (3) 在許多實驗方法中，有些研究者使用單面曝露試驗及全尺寸管件曝露試驗來模擬，較能符合實際情況。

4. 環境變數

- (1) 在硫化氫環境中，階梯狀破裂發生的頻率隨 pH 值的降低而升高，一些具抵抗能力的鋼材，只有在 pH 值較低的環境中才會發生階梯狀破裂。
- (2) 溶解的氯化物和人工海水能增加硫化氫環境的嚴苛性。
- (3) 倘若試片足夠乾淨，則各種表面處理方法將不影響階梯狀破裂的發生。原油的添加，附著性好的銹層及試片四邊被覆常能降低階梯狀破裂的發生。
- (4) 試驗溫度在 15° 至 35°C 間，階梯狀破裂的敏感度最大，所以常選擇 25°C 作為測試條件。
- (5) 對於小試片來說，96 小時的浸泡週期已足以判定鋼材對階梯狀破裂的抵抗程度，但仍有測試至 1344 小時的報導。
- (6) 先以氮氣除氧對於階梯狀破裂的試驗結果並無差別，但若不先行除氣，將使測試溶液發生混濁影響觀察。
- (7) 增加硫化氫的濃度將提高階梯狀破裂發生的程度，一些研究者並報導了階梯狀破裂發生所需的最小臨界濃度。
- (8) 天然酸氣常含 CO_2 和 H_2S 。對於 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 環境的階梯狀

破裂和一般腐蝕研究，本文作了說明。

5. 冶金變數

- (1) 鋼胚中心部份的偏析易導致階梯狀破裂發生，此效應大鋼胚又較小鋼胚嚴重。
- (2) 全靜鋼較半靜鋼易發生階梯狀破裂，概起因於全靜鋼的硫化錳介在物屬於長條狀的 Type II，此乃階梯狀破裂易發生的起始點。
- (3) 降低管線用鋼的硫含量常能減少階梯狀破裂的敏感性。
- (4) 正確使用稀土金屬或加鈣處理來作非金屬介在物的形狀控制能減少階梯狀破裂的發生。
- (5) 控制軋延鋼中較低的完軋溫度使 Mn S 介在物變長，增加階梯狀破裂的程度。
- (6) 嚴重冷軋增加階梯狀破裂發生並使裂縫變直。
- (7) 不規則顯微組織如：變韌鐵、麻田散鐵等，常扮演傳遞階梯狀破裂的角色。
- (8) 淬火再回火和其它熱處理常有助於某些鋼材抗階梯狀破裂發生的能力。
- (9) 階梯狀破裂尚未在銲接金屬發現，但會發生於母材和熱影響區域。
- (10) 銅合金的添加能在溫和的酸氣環境中形成保護膜故有增進階梯狀破裂的抵抗能力。另外，添加鉻、鈷和鎳也有相同效果。

6. 應力變數

- (1) 階梯狀破裂能在 UTS 300 至 800 MPa（或者更高）的鋼材中發生，至今尚未發現鋼材強度與階梯狀破裂敏感度的相互關係。
- (2) 未受應力的鋼材，階梯狀破裂於介在物和金屬界面間發生，同時因氫分子的壓力形成起泡裂縫。起泡裂縫尖端的塑性變形區域因氫滲透而

- 變脆，橫向的裂縫沿脆性區域傳遞並連結平行的起泡裂縫造成階梯狀。
- (3)階梯狀破裂能發生於不受力與受張應力的試片中。當試片受一適當張應力時，破斷面可見垂直應力方向的主裂縫連結許多平行排列的微裂縫。
- (4)少數全尺寸試驗指出銲道附近的殘留應力並無增加階梯狀破裂發生的趨勢。

捌、參考文獻

1. NACE Technical Practices Committee 1-G; Corrosion, Vol. 8, p. 351(1952).
2. NACE; Material Requirement : Sulfide Stress Cracking Resistant Material for Oilfield Equipment, NACE Standard MR-01-75 (1980 Revision) 1980.
3. Carter, C. S., Hyatt, M. V. Review of Stress Corrosion Cracking in Low Alloy and Low Strength Steels, Intl Conf Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys; June 10-16, 1973, Unieux-Firminy, France, 1974.
4. Greer, J.B. Materials Performance, Vol. 14, No. 3, P. 11(1975).
5. NACE; Test Method: Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking at Ambient Temperatures, NACE Standard TM-01-77, 1977.
6. Greer, J.B. Materials Performance, Vol. 16, No. 9, P. 9 (1977).
7. Burns, D. S. Materials Performance, Vol. 15, No.1, P. 21 (1976).
8. Bruno, T. V. Hill, R. T. Stepwise Cracking of Pipeline Steels-A Review of the Work of Task Group T-1F-20, NACE National Conference, 1980, Chicago, unpublished paper No. 6.
9. Moore, E. M., Warga, J. J. Materials Performance, Vol. 15, No. 6, P. 17(1976).
10. Parades, F, Mize, W. W. Gas, Vol. 40, No. 12, P.89(1954).
11. Parades, F, Mize, W. W. The Oil and Gas Journal, Vol.53, No. 12, P.99(1954).
12. Class, I. Report on Investigation of Sulfide Stress Corrosion Cracking of Steels, Particularly of Steels of Comparatively Low Tensile Strength. Second Intl. Conf. on Metallic Corrosion, March 11-15, 1963, New York, 1966.
13. Irving, R. R. Iron Age, Vol. 217, No. 6, P. 43(1974).
14. Milo, V. Oil Week, Vol. 28, No. 6, P. 36(1977).
15. Tanaka, T., Ito, Y., Nakanishi, M. Kaneko, T., Komizo, Y. Weld Cold Cracking and Sulfide Stress Corrosion Cracking in Arctic Grade Line Pipe, Intl. Conf. Pipeline and Energy Plant Piping-Fabrication in the 80's, November 10-13, 1980, Calgary, 1980.
16. Groeneveld, T. P., Fessler, R.

- R. Hydrogen-Induced Damage in Sour Gas Gathering Lines, Proc. NACE Western Region Conf., February 13-16, 1979, Calgary, 1979.
17. Herbsleb, G., Popperling, R. K., Schwenk, W. Occurrence and Prevention of Hydrogen-Induced Stepwise Cracking and Stress Corrosion Cracking of Low Alloy Pipeline Steels, NACE National Conference, 1980, Chicago, unpublished paper No.9.
 18. Kowaka, M., Terasaki, F., Nagata, S., Ikeda, A. The Test Method of Hydrogen Induced Cracking of Rolled Steels Under Wet Hydrogen Sulfide Environment, The Sumitomo Search, Vol. 14, No. 11, P.36(1975).
 19. Parrini, C., Devito, A. High Strength Microalloyed Pipe Steels Resistant to Hydrogen Induced Failures, Proc. MICON '78, April 3-5, 1978, Houston, 1978.
 20. Inagaki, H., Tanimura, M., Matsushima, I., Nishimura, T. Effect of Cu on the Hydrogen Induced Cracking of the Pipe Line Steel. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 18, P. 149(1978).
 21. Iino, M., Nomura, N., Takezawa, H., Gondoh, H. Aciers Pour Pipe-lines resistant au cloquage dus a l'hydrogene; Revue de Metallurgie, Vol. 76, P. 591(1979).
 22. Ikeda, A., Kaneko, T., Terasaki, F. Influence of Environmental Conditions and Metallurgical Factors on Hydrogen Induced Cracking of Line Pipe Steel, NACE National Conference, 1980, Chicago, unpublished paper No.8.
 23. Ikeda, A., Terasaki, F., Takeyama, M., Takeuchi, I., Nara, Y. Hydrogen induced Cracking (HIC) Susceptibility of Various Steel Line Pipes in the Wet H₂S Environment, NACE National Conference, 1978, Houston, unpublished paper No. 43.
 24. Nishimura, T., Inagaki, H., Tanimura, M. Hydrogen Cracking in Sour Gas Pipeline Steels, Paper Number 3E9 Second Intl. Cong. on Hydrogen in Metals; June 6-11, 1977, Paris, 1-8, 1977.
 25. Wilde, B. E., Kim, C. D., Phelps, E. H. Some Observations on the Role of inclusions in the Hydrogen induced Bilster Cracking of Line-Pipe Steels in Sulfide Environments, NACE National Conference, 1980, Chicago, unpublished Paper No.7.
 26. Blanchard, F., Sourdillon, D. Test Procedures of Hydrogen induced Cracking of Steels for Natural Gas Transportation, Paper Number 4A8, Second

- Intl. Cong. on Hydrogen in Metals, June 6-11, 1977, Paris, 1-8, 1977.
27. Taira, T., Kobayashi, Y., Inagaki, H., Watanabe, T. Sulfide Corrosion Cracking of Line-pipe for Sour Gas Service, NACE National Conference, 1979, Atlanta, unpublished Paper No.171.
 28. Taira, T., Kobayashi, Y. Study of HIC Testing Method, Technical Note for T-1F-20 SWC Task Group, March 3-7, 1980, Chicago, 1-26, 1980.
 29. Taira, T., Kobayashi, Y., Ichinose, H. Test Results of Full Size HIC for Line-Pipe (Study on Fracture Behavior of Line-Pipe Steel Under Wet Sour Gas Environment 1) Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 20, No. 3, P. B-89 (1980).
 30. Nakasugi, H., Sugimura, S., Matsuda, H., Murata, T. Development of New Line-Pipe Steels for Sour Gas Service, Nippon Steel Technical Report, Vol. 14, No. 12, P. 66(1979).
 31. Greco, E. C., Wright, W.B. Corrosion, Vol. 18, No. 3, P. 119(1962).
 32. Hudgins, C. M. McGlasson, R. L. Mehdizadeh, P., Rosborough, W. M. Corrosion, Vol. 22, P. 238(1966).
 33. Miyoshi, E., Tanaka, T., Terasaki, F., Ikeda, A. Hydrogen induced Cracking of Steels Under Wet Hydrogen Sulfide Environment, Transactions of the ASME: Journal of Engineering for industry, Vol. B98, P. 1221 (1976).
 34. Ikeda, A., Morita, Y., Terasaki, F., Takeyama, M. On the Hydrogen induced Cracking of Line-Pipe Steel Under Wet Hydrogen Sulfide Environment, Paper Number 4A7, Second Intl. Cong. on Hydrogen in Metals, June 6-11, 1977, Paris, 1-8, 1977.
 35. Coldren, A. P., Tither, G. J. Met., Vol. 28, No. 5, p. 5 (1976).
 36. Matsuda, H., Imagumbai, M., Takeda, T. A Study of Hydrogen Induced Cracking in Line-Pipe Materials Treated in Calcium Injection Process, Transactions of the Iron and Steel institute of Japan, Vol. 20, No. 3, P. B87(1980).
 37. Ikeda, A., Kandko, T., Terasaki, F. Influence of Alloying Element and Environmental Condition on Hydrogen Induced Cracking of Line-Pipe Steel, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 20, No. 3, p. B88(1980).
 38. Iino, M. The Extension of Hydrogen Blister Crack Array in Line-Pipe Steels, Metallurgical Transactions, Vol. 9A,

No. 11, p. 1581(1978).

39. Ohki, T., Tanimura, M.,
Kinoshita, K., Tenmyo, G.
Effect of Inclusions on
Sulfide Stress Cracking, In:
Symp. on Stress Corrosion-
New Approaches, ASTM
Special Technical publication
610, June 22-27, 1975,
Montreal, P.399-419, 1976.
40. Iino, M. Influence of Sulfur
Content on the Hydrogen In-
duced Fracture in Line-Pipe
Steels, Metallurgical Transac-
tions, Vol. 10A, No. 11, P.
1691(1979).

本文譯自 : Materials Performance,
June, 1982, "The stepwise
cracking of line-pipe steels
in sour environments "

原作者 : G. J. Bieffer