

钢的高温氢腐蚀

余宗森

内 容 提 要

本书全面介绍了国内外有关氢蚀问题的历史与现状,以大量实例分析了化工、石油、石油化工、煤转化等部门经常遇到的氢蚀问题及其造成的危害,阐述了氢蚀的发生、发展规律及氢蚀的影响因素,对氢蚀过程进行了理论分析,并介绍了国内外的抗氢蚀用钢。最后还介绍了检测方法及预防措施。

该书可供化工、石油、石油化工、煤转化等工业部门从事设计、研究、生产的工程技术人员以及高等院校有关专业师生参考。

钢的高温氢腐蚀

余宗森

责任编辑:李志清

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $14^{5/8}$ 字数 402千字印数1—1,770

1987年11月北京第1版1987年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3883定价 3.60 元

目 录

第一章 钢中的氢及氢蚀	1
1-1 氢在钢中的溶解	1
1-2 常压高温下的氢	6
1-3 室温高压下的氢	14
1-4 氢蚀与其它形式的氢致材料退化	23
1-5 高温高压下的氢	27
第二章 化工、石油、煤转化等工业中钢的氢蚀	37
2-1 化学工业中的氢蚀	37
2-1-1 合成氨装置用钢的氢蚀	37
2-1-2 化学工业氢蚀事例及其分析	48
2-1-3 合成氨装置用钢的氯化与表面脱碳	59
2-2 石油炼制、石油化工等加氢装置的氢蚀	76
2-3 煤转化工业和地热井的氢蚀问题	92
2-4 焊缝处的氢蚀	95
2-5 氢蚀鼓泡或甲烷鼓泡	104
2-6 高温高压氢装置可能出现的其它形式材料性能退化	116
2-6-1 氢脆	117
2-6-2 氢与一氧化碳、硫化氢、水蒸汽共存时对氢蚀的影响	117
2-6-3 回火脆性	120
2-6-4 静态蠕变脆化	123
2-6-5 堆焊奥氏体不锈钢可能出现的性能退化	124
第三章 Nelson曲线与抗氢钢	129
3-1 Nelson曲线	129
3-2 钢中合金元素及杂质对钢抗氢蚀能力的影响	156
3-2-1 碳的影响	156
3-2-2 碳化物形成元素的影响	158
1. 弱碳化物形成元素锰的影响	158
2. 碳化物形成元素铬的影响	160
3. 钼和钨的影响	172
4. 钒、铌、钛、钽等强碳化物形成元素的影响	179
3-2-3 非碳化物形成元素Si、Cu、Ni、Al的影响	192

3-2-4 硫、磷的影响	194
3-2-5 硼的影响	197
3-2-6 铬、钼等元素复合合金化的影响	199
3-2-7 微量杂质对铬钼钢氢蚀的影响	209
3-3 抗氢钢	213
3-3-1 国外抗氢钢	216
3-3-2 国产抗氢钢	249
3-3-3 10MoWVNb和12SiMoVNb抗氢钢	254
第四章 工艺因素对钢抗氢蚀能力的影响	266
4-1 冶炼	266
4-1-1 脱氧	266
4-1-2 真空冶炼	274
4-1-3 夹杂物对氢蚀裂纹形成和发展的影响	277
4-2 冷加工	281
4-3 热处理	291
4-4 焊接与焊后热处理	316
4-5 硬度与表面状态	330
第五章 氢蚀过程及钢在氢蚀过程中的性能变化	334
5-1 钢中的甲烷反应	334
5-2 氢蚀过程中钢的性能变化	344
5-3 氢的直接作用	362
5-4 焊缝性能的变化	365
5-5 应力和高温高压氢的复合作用	366
5-6 带有不锈钢包层的抗氢钢的氢蚀	379
5-7 辐照的影响	384
第六章 氢蚀过程的理论分析	386
6-1 钢中甲烷压力的理论估算	386
6-2 Weiner的早期分析	403
6-3 Allen、Vitovec等的机制	408
6-4 Shewmon的初期分析	418
6-5 Sagues、Shih等的氢蚀机制	422
6-6 Sundararajan和Shewmon的综合模型	429
第七章 氢蚀的检测与预防	441
7-1 氢蚀的检测	441
7-2 氢蚀的预防	445
参考文献	450

第一章 钢中的氢及氢蚀

1-1 氢在钢中的溶解

某些气体，包括氢、氧、氮、一氧化碳、氨、硫化氢和氯气，在高温和高压条件下可以使与之相接触的金属损坏。其中最常碰到的是由于氢导致的破坏。氢或氢与其它气体的混合物，不论是常压的或高压的，也不论是常温的或高温的，都能对金属造成一定形式的破坏；氢致破坏是金属由于气体作用而造成破坏的最重要形式之一。

在一定条件下，氢可以进入到固态钢中，但它不是以分子状态进入的。氢分子首先分解为原子态的氢，然后扩散进入到固态钢中（同样，它也可以由钢中逸出到钢外）。进入钢中的氢可能给钢的性能造成损害，这种损害可以是暂时的，即在氢逸出钢以后，受到损害的性能可以恢复；损害也可能是永久的，即对性能的损害是不可逆的，在氢离开钢以后性能仍不能恢复。

气态分子氢在室温下不易进入钢内，甚至在氢压高达数十兆帕的压力下也如此，但是当有某些腐蚀性介质例如水或酸存在时，由于这些腐蚀性介质的电化学反应，使氢分子在钢表面上分解成为新生的氢原子，这些新生的氢原子扩散入钢中，使钢特别是高强度钢的延性和韧性下降，有时还使钢形成裂纹，这类现象就是通常所说的氢脆。

在高温高压条件下，氢会由分子态部分分解为原子态，分解的程度随温度的升高逐步增加。这种由于热分解而产生的原子氢同样也可以进入钢中引起氢脆，造成暂时性的或永久性的破坏。这种作用的本质与室温时由于化学侵蚀或腐蚀作用放出新生原子氢的作用相同，但一般来说氢脆作用在室温附近的温度最为显著。这种作用属

于氢溶入钢基体内引起的直接的物理作用。关于氢脆问题在1.4节中还将进一步讨论。

高温高压下的氢对钢除有上述直接的物理作用外，还有一种间接的化学作用：即在高温化学活性提高的条件下，氢一方面与钢表面层中的碳反应，引起钢的表面脱碳；另一方面，氢也与钢内部的碳发生反应，引起本书所讨论的主题——氢腐蚀或简称氢蚀。表面脱碳在高温常压氢中即能发生，但氢蚀只能在高温高压氢介质中发生。

由此可见，为了分析包括氢蚀在内的氢致损伤过程，首先必须弄清氢在钢中的吸收和溶解。

金属（包括钢铁）吸氢有其共同点。不论是吸热吸氢（铁就是如此），还是放热吸氢，其共同点为^[1]：

1. 金属通常对常温常压的气态氢是惰性的。
2. 将金属在氢中逐步升温，当达到一定温度后，才显著吸收氢气，此温度并不是一个严格固定的温度。
3. 吸留氢气在早期阶段是自加速的（“初期开放”）。
4. 只有在很高压力下氢才能渗入通常状态下的金属。
5. 虽然常压氢气难以渗入通常状态下的金属，但当金属电解或发生化学反应时所产生的原子态氢易被金属吸入。
6. 反复吸收和释放氢，会大大增加或大大降低渗透率，这要取决于气体被排出的快慢程度。
7. 经过高温加热后的金属对于气体极不活泼，特别是纯金属，在真空中经过高温加热后，甚至阴极氢都难以渗入其中。
8. 塑性变形可以提高气体的渗透率，有时可以提高许多倍。
9. 不论藉何种途径提高气体的渗透率，均能同时提高金属的吸气能力。

除上述诸点外，还有一个特点，即一旦吸留氢气之后，氢即可在比原压力低得多的压力下渗入铁中。

在室温下，氢在铁与其它吸热吸氢的金属中溶解度是很小的，但溶解度随温度的升高而增加，在高温时可以有相当大的溶解度。

图1-1为氢在不同温度和压力下在铁中的溶解度〔2〕。

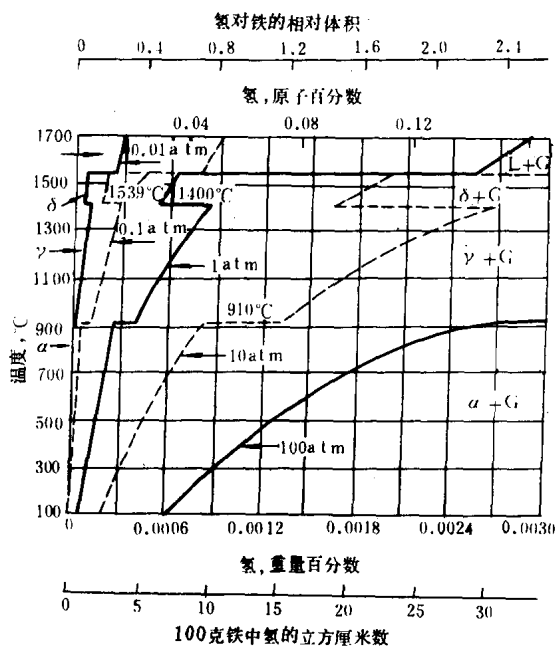


图 1-1 铁-氢系相图

氢在固态和液态钢中的溶解度大体遵守Sieverts定律〔3, 50〕, 即溶解度与分子氢 (H_2) 压力的平方根成正比:

$$[H] = K(P_{H_2})^{\frac{1}{2}} \quad (1-1)$$

式中 $[H]$ 为氢在钢中的溶解度, P_{H_2} 为氢分压, K 为比例常数。

溶解度与压力平方根成正比是由于氢以原子态(或离子态)而非分子态溶入钢中, H_2 分解为 $2H$ 的缘故。

由图1-1可见, 在室温和一大气压时, 氢在铁中的溶解度极低, 加热到高温时由于分子氢的分解, 溶解度可有相当程度的增加, 溶解度与温度有指数关系, 溶解热约为 27.2 KJ/mol , 铁素体钢也基本与此相同。铁与钢如在高压氢中加热可使溶解度进一步增大。在高温高压

氢中充氢是研究氢脆时向钢中充氢的方法之一。冷却时,氢在钢中的溶解度随温度的降低而下降。如果冷却速率大或工件的截面大时,在高温时已被氢饱和的钢可将氢保留下来并超过钢在低温时的氢溶解度极限。在有些情况下可以使钢中的吸氢量大大超过其溶解度极限,这被称为过度充氢。水溶液电化学方法充氢,例如退火状态的钢阴极充氢、退火状态的钢吸收化学反应释放的原子态氢、铁在电解沉积时如果电解液同时释放原子氢会导致铁吸氢,这些均能使钢或铁过度吸氢。阴极充氢是研究氢脆时向钢中充氢的一种最常用方法。此外,冷加工状态的钢也可以溶解过量的氢。

水溶液电化学充氢时充氢量的规律尚未确定,目前还做不到根据溶液成分和电流密度来确定氢进入金属表面的有效活度。此活度可以通过Fick扩散定律将试验测得的进入速率与理论计算的扩散流联系起来而求出。有些氢进入金属的动力学模型指出,它与电流密度的平方根成正比,但在有些情况下此规律与试验结果并不相符。有些研究根据测量稳态时的氢通量得出:氢的进入量在低电流密度时与电流密度平方根成正比,但对某些材料和溶液来说,当电流密度较大时氢的进入量则低于上述比例,其原因尚未完全弄清,可能是由于在高电流密度时达到了竞争阴极反应活化所需的临界过电压,也可能是因为在高电荷通量时某些界面控制的反应开始起了作用。

当氢不纯或气体是氢与其它气体的混合气时,杂质究竟对氢的进入有何影响,目前人们研究得还不多。已知低温低压时氧能大大阻碍甚至阻止氢进入金属,原因可能是氧在表面上择优吸附并封闭了表面。还知道在氢渗透膜的出口表面处如用氧代替惰性气体也会明显阻碍氢的外流。自然也可以预期氧化物膜会阻碍氢进入和流出金属,事实证明确实如此,但这方面的定量数据还不很多。

一些含氢化合物例如硫化氢、水和若干其它气体分子可在钢表面上分解,分解的氢会渗入钢中。

对于给定成分和电流密度的水溶液,当加入少量As、Se、Te、S等的化合物时,会在氢渗透试验中大大促进氢向钢中的渗透^[1,4],

在氢溶解度试验中大大提高氢在钢中的浓度，这些化合物通常被称为“毒化剂”，但是并无证据表明氢的扩散率受到这些化合物的影响。毒化剂促进氢渗透和吸收的现象在生产实践中极为重要，突出的例子即所谓钢的硫化物开裂，这是在含酸的油气井中经常碰到的问题。试验室测量表明，硫化氢水溶液即使在没有外加电流的情况下也会放氢。毒化剂的促进作用被认为是由于它们毒化或阻止了氢原子重新结合成为氢分子的反应，而吸附在表面上的氢原子在结合成氢分子后会成为气泡跑掉。

氢作为金属溶质原子的一个突出特点是它的扩散活化能很低，因而扩散率极高，例如氢在300K的温度在铁晶格中的扩散率接近于 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

金属的组织内通常存在有氢的陷阱 (traps)。例如氢在室温下的铁素体钢中的总浓度大大超过氢在其晶格中的浓度，说明绝大部分氢均处于钢中的微观缺陷或不均匀处，这些地方一般称之为陷阱。由于氢在钢和铁中的晶格本质溶解度极低，氢在其中被陷阱俘获的行为不难用溶解度试验或扩散试验区分开。钢与铁中可能成为氢陷阱的地方为晶界、位错、位错聚集体、第二相粒子、第二相粒子与基体的界面、空洞、溶质原子、晶格空位等。陷阱对室温氢脆的影响尚未弄清，看来有的陷阱促进氢脆，有的陷阱由于储氢而对氢脆起抑制作用，有的陷阱则无作用。已有的少量试验表明，在室温以上由于热能的作用氢陆续脱离陷阱，使陷阱的作用减弱。

渗透率测量表明，冷加工钢中的陷阱密度远高于没有经过冷加工的。

进入钢中的氢在室温时也可以自己扩散出去，但这需要很长的时间，例如25mm见方的铸钢试样在室温需要大约60天才能把氢降至“平衡”的水平。除氢处理一般在较高的温度进行，例如在650℃停留两小时或在100~200℃停留24小时等等，所需时间不仅取决于温度，还取决于工件厚度，因为扩散速率与厚度的平方成反比。

由于钢的氢蚀在高温高压氢中发生，因此下面我们首先分别就温度和氢压对氢在钢中行为的影响作较详细的讨论。此外，处于高

温氢（常压或高压下的）介质中的钢表面会脱碳，氢蚀与脱碳的关系很密切，因此我们还要结合着钢的脱碳进行讨论。但有关钢的脱碳问题在一般热处理的书杂志中谈得很多，因此这里只作简单介绍。

1-2 常压高温下的氢

在常压和室温下铁的吸氢量极小，吸氢过程也极慢。冷加工可以显著增大铁的吸氢能力。早期文献〔4〕指出，将冷轧的碳钢铁薄带在25℃、一大气压的高纯氢中放置55天，发现薄带吸收了大约45个相对体积的氢，此数量是由纯粹晶格溶解度所能得到的溶氢量的200倍，因此认为，大量的氢是处于金属中冷加工造成的空隙和空洞里。利用加热充氢所能保有的氢量最多只是该充氢温度下的溶解度极限，随着温度的升高保留氢量的曲线将落在溶解度曲线以下〔5,6〕。在常压下，即使在氢中加热到不太高的温度，低压的分子氢对钢不会造成损害。

在高温时，常压氢会引起钢表面的脱碳。

早在上世纪末，就已发现钢在氢中加热脱碳的现象，并且知道在氢中如含有少量的氧或水汽可以显著加速脱碳进程〔7〕。还发现，扩散到钢中的氢不但可以脱碳，也可以脱氧和脱硫，但以脱碳效应最为显著〔8〕。

氢致脆性在本世纪初也已发现：在高温氢中加热的钢淬火后可以使钢变脆，甚至在退火炉气氛中如有少量的氢也能使钢的脆性增加。

由于碳是钢中的主要强化元素，因此脱碳对钢性能的不利影响也特别明显。图1-2示出了退火碳钢的抗拉强度、屈服强度和布氏硬度与碳含量的关系〔9〕，图中还相应地表明了这些机械性能与显微组织中铁素体与珠光体相对比例的关系。图1-3示出了经淬火与回火处理的普碳钢硬度与钢中碳含量的关系（钢的其它机械性能均与硬度有相应关系）〔10〕。图1-4示出了Naumann测定的合成氨的触媒容器（壁厚为60mm）沿壁厚的脱碳与相应部位硬度的关系〔11〕，可以看

出，硬度曲线与碳含量曲线是平行的。

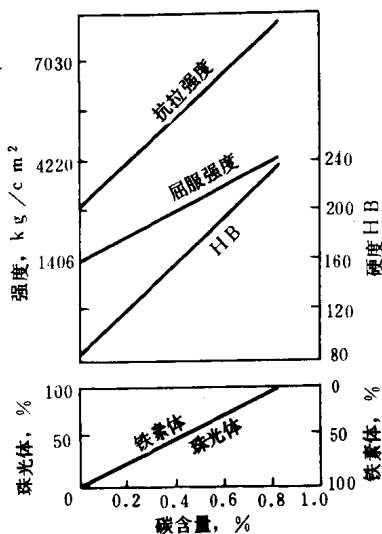


图 1-2 退火碳钢机械性能与碳含量和显微组织的关系

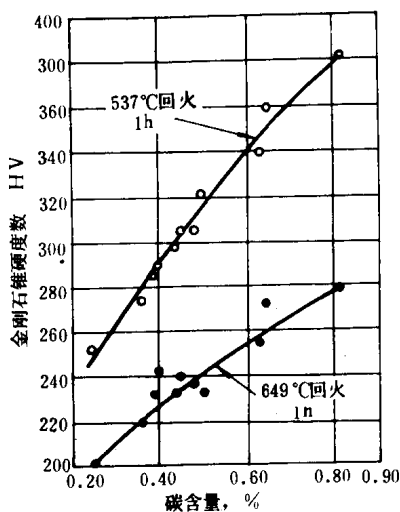


图 1-3 淬火与回火处理碳钢硬度与碳含量的关系

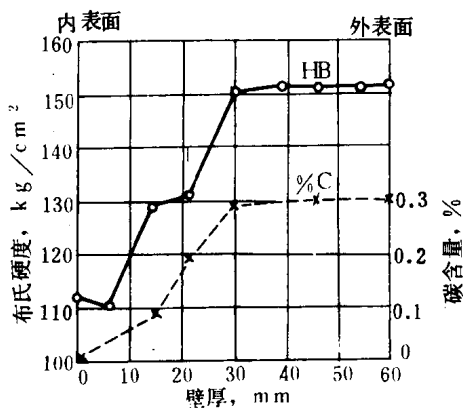


图 1-4 合成氨触媒容器(壁厚60mm)沿壁厚脱碳与相应部位硬度的关系

脱碳反应是由于氢与钢中的碳形成甲烷 (CH_4) 的缘故。氢、钢中的碳与反应产物甲烷三者有一定的平衡关系,图1-5为三种碳钢在不同温度下加热12小时的表现脱碳深度(用显微镜目镜标度尺测得的碳化物消失区域的深度,用标度格数表示)与加热温度的关系。由图可见,脱碳在大约700℃以上才变得显著,并随温度的升高而增加^[12],在700℃以下,反应非常缓慢。氢压力的增加将使此极限温度下降。

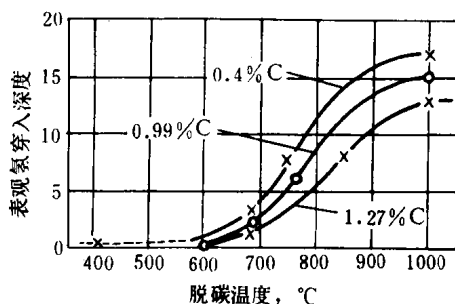


图 1-5 温度对三种碳钢表现脱碳深度的影响, 加热时间均为12小时。纵坐标用目镜标度尺标度格数表示

钢中的合金元素对脱碳深度有影响, 一些与碳能形成稳定碳化物的元素如铬等可以提高钢的抗脱碳能力。

表1-1列出了十二种试验钢的成分^[13], 包括有碳钢及合金钢, 碳含量范围由0.094~1.67%。表1-2为将试验钢置于温度为950~1000℃(编号12的钢加热温度范围为950~1050℃)的一大气压氢中停留4~12天后的脱碳及脱硫结果。由表可见, 其中最后一行的4Cr-5Mo钢(编号12)的脱碳倾向最低, 尽管如此, 此钢在950~1050℃的温度下经过12天的氢处理后碳含量仍然降低了许多, (由1.67%降至0.22%)。4Cr-5Mo钢脱碳倾向性低的原因是由于含有较多的合金元素铬与钼, 这两种元素均能与碳形成较渗碳体 Fe_3C 更为稳定的碳化物。在同一试验中还发现, 湿氢比干氢的脱碳效率更高。

在氢中加入二氧化碳对脱碳速度无影响，即使把二氧化碳量加到占总量的一半，也不会使脱碳过程加速。

表 1-1 研究氢脱碳的十二种试验钢的成分

编号	成 分 , %								
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	W	Mo
1	1.184	0.016	0.003	0.018	—	—	—	—	—
2	0.094	0.122	0.03	0.025	3.649	—	—	—	—
3	1.02	0.275	0.697	0.046	0.314	—	—	—	—
4	1.15	11.57	0.055	0.023	0.25	—	—	—	—
5	0.354	0.486	0.012	0.026	0.162	1.50	0.57	—	—
6	0.422	0.677	0.038	0.030	0.231	2.80	—	—	—
7	0.365	0.660	0.027	0.034	0.226	3.43	—	—	—
8	0.362	0.405	0.013	0.026	0.162	4.48	—	—	—
9	0.182	0.493	0.010	0.030	0.267	5.00	—	—	—
10	1.05	0.38	0.007	0.011	0.45	—	1.40	—	—
11	0.683	0.32	0.018	0.016	0.12	—	0.24	5.04	—
12	1.67	0.33	0.013	0.042	0.90	—	3.98	—	5.07

表 1-2 氢脱碳与脱硫的试验结果

钢编号	炉温, °C	脱碳时间, d	碳含量, %		硫含量, %	
			处理前	处理后	处理前	处理后
1	950~1000	8	1.184	0.005	0.018	0.006
2	950~1000	4	0.094	0.076	0.025	0.017
3	950~1000	8	1.02	0.045	0.046	0.032
4	950~1000	12	1.15	0.133	0.023	0.026
5	950~1000	5	0.354	0.017	0.026	0.014
6	950~1000	4	0.422	0.036	0.030	0.020
7	950~1000	5	0.365	0.020	0.034	0.028
8	950~1000	4	0.326	0.027	0.026	0.018
9	950~1000	5	0.182	0.015	0.030	0.017
10	950~1000	5	1.05	0.035	0.011	0.003
11	950~1000	5	0.683	0.026	0.016	0.006
12	950~1050	12	1.67	0.220	0.042	0.008

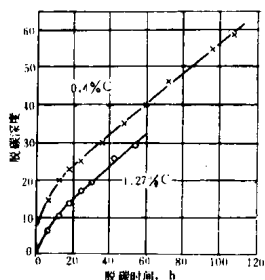


图 1-6 在680℃氢处理时脱碳深度随时间的变化 (纵坐标为目镜标度尺格数)

他们发现最佳的处理温度是720℃。以氢去除钢中碳、氮以及消除屈服点和应变时效 (与碳和氮的存在有关的效应) 现象的有效性与氢中水蒸汽含量的关系很大, 如表1-3所示, 当氢中水分含量较高, 例如占30% (体积) 时, 处理时间将显著缩短。

表 1-3 在含不同水汽量的氢中消除屈服点和应变时效现象所需时间

H ₂ O % (体积) (余为H ₂)	消除应变时效所需时间, h	消除屈服点所需时间, h
瓶H ₂ ①	20	140
4.7	2.5	3.0
7.5	2.0	2.5
21.0	1.5	2.0
29.1	1.5	1.5

① H₂O 量小于0.001%

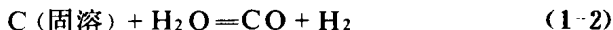
图1-6为两种碳钢脱碳深度随时间的变化。

在950℃时的脱碳试验还表明, 湿氢处理比干氢不但更为有效, 而且在该温度下要达到充分脱碳必须用湿氢 [15]。

Low 及 Gensamer [14] 在研究用湿氢退火处理以完全消除汽车车体用深冲钢板所具有的屈服点伸长时, 发现钢板成分的主要变化是碳和氮量的下降, 而氧含量变化不大。他们

Pennington研究了钢在湿氢中脱碳的反应机制 [16], 所用试验钢为共析成分的碳钢, 处理温度范围为690~925℃, 所用温度间隔为28℃ (50°F), 氢中含有20% (体积) 的水汽, 在文献 [16] 中有一系列的显微照片说明在不同温度和时间的脱碳过程, 作者讨论了脱碳时的化学反应, 认为在氢与水汽的混合气中脱碳主要是由于

以下反应:



即把水汽视为反应物, 而不是触媒。

一般认为钢脱碳的机制可能有二:

1. 碳的去除是靠氢、氧、水汽、二氧化碳等气体扩散入钢内, 与表面下的碳化铁发生反应, 形成铁与一氧化碳或甲烷, 尔后, 反应生成的气体扩散出金属表面。

2. 碳化铁溶解, 通过 α 或 γ 铁基体扩散至表面, 在表面上与气体反应生成气态碳化物逸走, 从而使钢中降碳。

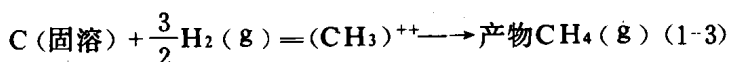
有些人认为, 上面两个机制是同时起作用的, 温度较低时主要是气体的扩散, 温度较高时主要是碳的扩散。早期Baukloh及其合作者对铁-碳合金在氢中脱碳问题作了大量研究, 他们基于上述的第一种机制即氢扩散入钢中来说明所得的试验结果^[15]。Jominy、Austin、Webber等人也认为, 脱碳时在钢表面以下形成的铁素体带可用脱碳气体进入钢中、在界面处发生反应生成一氧化碳、一氧化碳扩散至表面并从表面逸出加以说明。Baukloh认为, 温度在850℃以下是气体扩散起主导作用, 到了850℃, 溶解碳的扩散比气体的扩散更快, 因而在850℃以上处理时不出现铁素体带。但Pennington等用共析钢及白口铸铁作脱碳试验, 发现大约到900℃时仍有铁素体带出现。

Sims等人则认为脱碳反应是在钢的表面发生的, 碳通过铁素体扩散至表面。Averbukh等也认为是碳由钢中的固溶体扩散至表面^[17]。Pennington举出一些事例说明气体扩散理论不成立, 根据之一是尽管氢可以扩散进入表面镀铜的钢内, 但只要镀铜层存在, 镀铜钢并不脱碳。他认为碳或是以溶解的形式或是以碳化铁的形式通过铁素体或奥氏体基体扩散至表面, 在钢表面上发生化学反应使钢脱碳, 从而形成碳的浓度梯度, 此梯度成为使碳不断向外扩散的动力。他发现含0.85%碳的1.6mm薄钢板在温度为815℃、含20%水汽的氢中处理15小时后就能充分脱碳, 成为百分之百的铁素体, 而镀铜钢板在845℃氢中处理6小时后仍无脱碳。

在文献 [7] 中 Buzzard 和 Cleaves 归纳了氢对钢的作用, 并指出高温氢处理还可以去除钢中的氧, 但所需温度比脱碳为高。对于脱氧来说氢中的水汽含量也同样是一个重要因素。除此之外, 有的文献提出, 高温氢处理可能去氮, 还有的资料指出, 氢处理可以去除钢中的硫和磷。

Turkdogan 和 Martonik 研究了 0.56mm 厚的 Fe-C 合金薄带在 $800^{\circ}\sim 1140^{\circ}\text{C}$ 温度范围于氢中脱碳的过程^[6], 脱碳在不受任何扩散过程的影响下进行。他们发现, 当碳活度高, 例如比石墨碳的活度 a_c 大 0.5 时, 薄带中的碳含量随时间线性下降, 在试验所用的温度下与氢压和碳含量无关。作者认为这些说明薄带表面几乎完全被吸附的碳原子所覆盖。在试验所用的气体流速为 $20\sim 60\text{cm/s}$ 的干氢中发生的脱碳过程比根据气体-膜或固态扩散所推算的扩散速率要慢得多。图 1-7 为在 1150°C 的干氢和水汽含量不同的湿氢中, 0.56mm 厚 Fe-C 合金薄带碳含量随时间的变化, 图中还绘出了过程为扩散控制时的碳含量变化曲线。试验求得反应表现活化热为 71KJ/mol 碳。

测得的脱碳速率与氢压的 $3/2$ 次方 $[(P_{\text{H}_2})^{3/2}]$ 成正比, 这说明碳与在表面上吸附的氢原子的反应经历过形成几个中间状态的原子团的阶段, 其中以形成活化的复合原子团 $(\text{CH}_3)^+$ 为过程速率的限制性阶段, 过程为:



Grabke 的类似试验也表明脱碳速率与 $(P_{\text{H}_2})^{3/2}$ 成比例, 但他测得的脱碳速率较低。Grabke 的有关分析^[176] 在氢腐蚀的理论分析中用的较多, 在第六章中还将对之作进一步的讨论。

文献 [8] 还指出, Fe-C 奥氏体在高温湿氢中处理当 $P_{\text{H}_2\text{O}} < 13.3\text{Pa}$ (0.1torr) 时水汽对脱碳速率的影响不大, 但当 $P_{\text{H}_2\text{O}} > 133.3\text{Pa}$ (1torr) 时脱碳速率几乎随水汽含量的增加而线性增加, 如图 1-8 所示。

Fruehan 测量了在 900°C 及 1140°C 氢处理时钢中硫、磷含量对脱碳的影响^[230], 他发现无论硫或磷都显著减缓脱碳过程, 这表明固

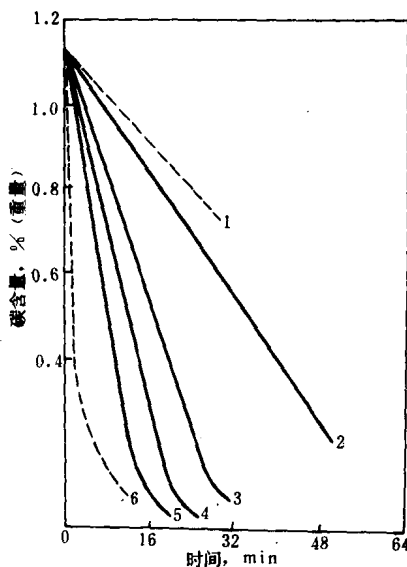


图 1-7 0.56mm厚Fe-C合金薄带在温度为1150℃、压力为97270 Pa (0.96atm) 流速为1000ml/min的氢中碳含量随时间的变化
 1—1140℃干氢; 2— P_{H_2} 120Pa (0.9torr); 3— P_{H_2} 253Pa (1.9torr);
 4— P_{H_2} 400Pa (3.0torr); 5— P_{H_2} 533Pa (4.0torr); 6—扩散控制曲线

态钢的大部分表面被吸附的硫、磷原子所覆盖。含0.25% (重量) 磷的合金其反应速率常数大约只是不含磷合金的1/4。在含0.0028~0.26% (体积) H_2S 的 H_2 - H_2S 混合气中测量Fe-C合金的脱碳速率时, 发现少至0.0028%的 H_2S 就可以使1140℃时的脱碳速率常数降为无 H_2S 时的 $\frac{1}{10}$ 这说明当硫相对于Fe-FeS的活度低至0.004时表面就几乎完全被吸附的硫原子所覆盖。

Krishnan等研究了原子态氢对脱碳的影响^[231]。其方法是将通电加热的1mm厚4340钢薄带置于带有微波放电的真空室内, 通以分