

57702
4048

- 594549

结构钢在表面处理过程中的 氢脆和应力腐蚀断裂

李志义 编著



成都科学技术大学图书馆

基本馆藏

四川省第五机械工业局科学技术情报中心站

57702
4048

编者语

结构钢在表面处理过程中的氢脆和应力腐蚀断裂，是一个很敏锐，使人感兴趣的题目。每当生产中出现断裂情况时，严重地威胁产品的质量，是众所周知的。为了配合工厂解决因该情况而产生的质量问题，我们出版了由李志义同志汇编的这方面的资料，通过所解决的一些质量问题，从理论上进一步探索，希能从中摸索规律性的方法，提供给大家参考。

资料在编写中得到各级领导的支持，秦锡文、陈昶、陈火林、陈明德、姜相荣、李文学、汤兆平、许建杨、彭凤商、邹盛海、黄榜权、杨文茂等同志在编写中做了不少的工作，这里一并表示感谢。

由于我们思想、业务水平有限，书中难免有谬误不妥之处，敬请批评指正。

编者

一九八〇年八月卅一日

目 录

序 言.....	1
第一章 钢的氢脆.....	5
1—1. 氢脆的一般概念.....	5
1、氢脆的定义.....	5
2、钢的渗氢.....	5
3、氢脆的范畴.....	12
1—2. 决定氢的溶解度的因素.....	14
1—3. 氢对钢的机械性能的影响.....	17
1、通常的形变速度.....	17
2、改变形变速度的影响.....	21
3、改变试验温度的影响.....	23
4、结构钢渗氢后的性能变化.....	24
1—4. 氢脆断裂的机理.....	25
1、表面吸附模型.....	26
2、在钢中氢的扩散聚集模型.....	27
3、钢中氢与位错的相互作用.....	35
4、在金属材料中形成氢化物体系与不形成氢化物 体系的脆化机理.....	41
5、减弱内聚力机理.....	50

第二章 钢的应力腐蚀断裂.....52

2—1. 应力腐蚀的一般概念.....52

2—2. 应力腐蚀断裂的一些因素.....53

1、石油液化气.....53

2、混合气体容器.....57

3、液体氨容器.....61

2—3. 应力腐蚀断裂的机理.....63

1、应力与环境物质的协同效应, 即机械化学效应...63

2、溶解机理, (滑移溶解坑道—撕裂)64

3、减弱内聚力机理.....65

第三章 结构钢在表面处理过程中的氢脆和应力腐蚀断裂.....67

3—1. 氢脆断裂和应力腐蚀断裂的断口特征.....75

3—2. 结合生产的现行工艺规范的试样试验.....76

3—3. 在几种典型的表面处理工艺中另件断裂的机理探讨.....86

3—4. 影响氢脆和应力腐蚀断裂的主要因素和防止措施.....89

第四章 结合生产实践的主要试验项目.....91

4—1. 7.62毫米半自动步枪机匣断裂的试验.....91

4—2. 7.62毫米半自动步枪闭锁门断裂的试验.....95

4—3. 7.62毫米半自动步枪准星断裂的试验..... 104

4—4. 7.62毫米半自动步枪刺刀断裂的试验..... 110

第五章 用前几章的理论和实践，具体运用于钢件断裂的例子117

- 5—1. 解决69年反坦克枪榴弹发射器右夹板断裂的方法117
- 5—2. 解决69年7.62毫米自动步枪通条断裂的方法和探讨77年通条断裂的原因119
- 5—3. 解决70年7.62毫米自动步枪刺断裂的方法 ...122
- 5—4. 分析71年7.62毫米自动步枪冲铆机匣左壁工艺孔打靶断裂的原因123
- 5—5. 分析75年7.62毫米自动步枪导气箍断裂的原因和探讨77年7.62毫米自动步枪表尺座、导气箍、枪刺座断裂的原因123

主要参考文献

附录： 晶粒大小和应变时效对低碳钢屈服过程的影响...131

参考文献

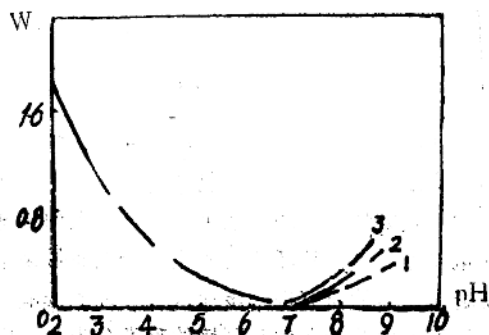
序 言

随着工业的发展，金属材料的广范使用，特别是其机械强度的计算，断裂力学的研究，已不能单纯地用一般材料力学的计算和一般断裂力学的方法来研究了。人们逐渐地认识到环境的重要性。由于其环境的变化，给工业带来了麻烦的问题，使断裂力学的研究进一步加入了环境的影响。

目前根据应力载荷条件和环境的种类分为(1)应力腐蚀断裂、氢脆性、液体金属脆性，腐蚀疲劳，摩擦腐蚀，气蚀孔洞等六类。

这些断裂是脆性断裂或者类似脆性断裂的断裂。由于应力载荷发生的瞬间很多与时间有依赖关系如由环境脆性，延迟断裂等是产生这类断裂的现象，可作为受载应力和环境物质的协同效应解释。其协同效应的特征是在二个以上的力作用的同时，各自的作用比个别单独作用时的算术和还大，同时发现性质不同的现象。在结构钢中由于要进行各种表面处理例如酸洗，电解酸洗，电解碱洗，氧化，镀铬，镀锡，镀锌等。所引起的断裂。目前国内外对这个问题的探讨和研究越来越深入广范，其引起脆性断裂的名称也逐渐趋向一致，但还没有统一。一般来讲均属上面所述的应力腐蚀断裂和氢脆断裂这两大类。

1. 开始人们将表面处理过程中的渗氢现象而引起的断裂统称氢脆断裂。(见图 1—1(2))后来人们将电解或电镀



(1) $P=1$ 大气压 (2) $P=1.6$ 大气压

(3) $P=2.5$ 大气压

图 1-1 渗氢量 W 与 pH 、压力之间的关系

等电化学的表面处理中的阴极渗氢现象和在一般酸性介质中的渗氢现象而引起的脆性断裂称氢脆断裂，将在碱性介质中引起的渗氢现象称碱性脆性断裂即碱脆断裂。由于第二种分类名称对中性介质中所引起的渗氢现象和应力作用下的应力腐蚀脆性断裂没有较合适的名称。而且由于中性碱性介质中渗氢现象较小，其断裂一般总是由应力和腐蚀作用下产生的，因而后来(1)将在内应力或外应力作用下在中性和碱性介质中的断裂现象称应力腐蚀断裂。

(2) 将电解和电镀等电化学的表面处理中的阴极渗氢现象以及在酸性介质中的渗氢现象所引起的断裂称氢脆断裂(当然这种氢脆断裂之所以产生，往往也伴随有应力和腐蚀的作用，而且在内应力和外应力的作用下加剧这个过程的进

行,并且在某种情况来讲:所以产生断裂,内应力和外应力的作用似乎起了主导作用,所以最早人们在应力作用下在电解和电镀等电化学处理中阴极渗氢现象以及酸性介质中的渗氢现象所引起的断裂也称应力腐蚀断裂(3)。

我们在实践中的分类方法:请看第三章。

(3) 按其断裂显微形式:a、主要有穿晶裂纹,晶间裂纹以及二种裂纹的混合等三种形态。穿晶裂纹:裂纹系从晶粒穿过而延伸;晶间裂纹:裂纹系沿晶粒间界而扩展;混合形式则系既有穿晶又有晶间;它们可以同时并存,又可以在同一条裂纹上,既有穿过晶粒断裂部份又有沿晶间断裂部分。

关于应力腐蚀断裂和氢脆断裂的断口特征,我们将在第三章中介绍。



图 1—2

(1)晶间裂纹:裂纹沿晶间。

(2)穿晶裂纹从晶内穿过。

2、由于我们所做的试验是结合生产中出现的问题,而生产实践中的表面处理过程,并不是单一的在电解和电镀的电化学处理,或单一的在酸性介质或碱性介质中进行,而是综合性的处理过程,因而其分类方法就更加复杂化。

我们建议按其主体工艺来分类：

(1) 把以在电解和电镀等电化学处理为主体的工艺中的渗氢现象所引起的断裂称氢脆断裂。例如：在4至5章中7.62毫米半自动和自动步枪刺刀在电解去氧化皮工艺中的断裂称氢脆断裂。

(2) 把以在碱性介质为主体的工艺，在内应力或外应力作用下所引起的断裂称为应力腐蚀断裂。例如：在4至5章中反坦克枪榴弹发射器右夹板断裂和7.62毫米半自动枪闭锁口的断裂称为应力腐蚀断裂。

为了尽可能地讲清楚我们在生产实践中出现的结构钢在表面处理过程中的断裂的原因、机理、防止方法，现先从钢的氢脆讲起。

第一章 钢的氢脆 (HE)

1—1 氢脆的一般概念

1. 氢脆的定义

当氢因为各种原因如冶炼、焊接、电化学作用、高压容器等进入钢中而引起钢的机械性能的变化，特别是塑性显著下降而变脆。该变脆是由于氢引起就称氢脆，而由氢脆进一步引起的断裂称氢脆断裂。

2. 钢的渗氢

钢在熔炼过程中吸附氢带来的脆性影响，激烈地降低塑性，并使钢里形成白点，已有详细介绍(4)(5)，并为人们所常见。

在焊接过程中水汽离解的氢溶解在金属液中，部分地扩散到受热影响的基体金属的邻近地区；使之能不仅在焊接结束后直接形成裂纹而且经过某一段时间后逐渐形成裂纹（延迟断裂）。即使不引起裂纹也会因渗氢的作用和焊接过程中的热应力的影响，使焊接组合件在加工精度要求高的情况下，当时加工合格，而随后的一段时间尺寸就不合格了。例如：62年10月底在加工焊接组合件14.5毫米四联高机旋转架体（见示意图1—3）。旋转道 $\phi 835^{+2}$ 时，开始加工合格而放置一段时间后就变形不合格了，当采用人工时效或自然

时效去氢和消除焊接热应力，这个质量问题就能解决——实际生产采用自然时效即焊接后放置15—30天的一段时间来解决这一加工质量问题。

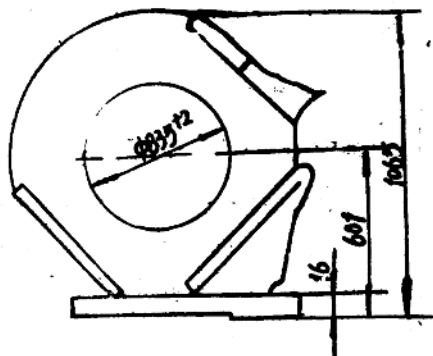


图 1—3 旋转架体

各种电镀和电化学处理过程的阴极渗氢现象，以及为去除零件氧化皮在酸洗过程中的渗氢现象已是众所周知的。

在其它电解质溶液中，由于金属表面产生电化学不均匀性的原因表 1—1 (3)，在电解质溶液水合离子化的微电池作用下，也会产生渗氢现象，只不过渗氢量大小不同而已。

表 1—1. 在金属表面产生电化学不均匀性原因的分类

产生不均匀性的主要原因	产生电化学不均匀性的具体原因以及最常见的腐蚀电池电极	该种不均匀性在总腐蚀速度中占显著地位之实例
I. 金属相的不均匀性	1. 有金属或某些导电非金属的或微量的夹杂物存在。所接触或包含的较为电正的物质起阴极的作用	当与较电正性金属接触时腐蚀之加速 锌之溶于酸
a. 表面结构的不均匀性		

	2. 固体溶液浓度之不均匀性 (金属合金的局部熔析) 含有较多电正性金属的区域照例为阴极	生铁中所含石墨对生铁在酸中腐蚀时加速影响Al—Zn合金在水溶液中由于局部析出而产生之腐蚀
	3. 有结晶颗粒之界面存在, 通常结晶界面为阳极	3R-1型不锈钢在600—700℃退火后之晶间腐蚀, 还有某些铝和镁合金的腐蚀等
	4. 金属结晶的同素异构体	在金相截面上个别结晶的被选择腐蚀, 不同单结晶颗粒不均匀的溶解速度(Mg, Zn, Cu)
b. 金属表面上保护膜的不均匀性	5. 在保护膜上有微孔, 孔内的金属为阳极	在钝化状态下的金属的缓慢溶解如Al, Fe, 不锈钢等在浓硝酸中
	6. 膜的较大的不完整性, 不盖有氧化膜的区域为阳极	不完整的铁锈对铁腐蚀的加速作用
	7. 疏松的腐蚀产物分布之不均匀性在锈物下的区域照例多半为阳极	锈物对铁的进一步腐蚀的加速影响
c. 金属之不均匀	8. 在金属中存在着不均匀的内应力, 受应力的部	无数锅炉腐蚀的例子, 冷加工黄铜的裂痕腐蚀, 海船应

变形及内应力的不均匀性	分为阳极	力集中处的严重腐蚀 铁板弯曲处之腐蚀 铆钉头之腐蚀
I. 液相之不均匀性	9. 变形的不均匀性 (局部冷加工) 较冷处为阳极	
	10. 在溶液中金属自身离子浓度之差别, 浓度较小处为阳极	铜在酸性溶液中之腐蚀 (在新鲜溶液流动处损坏较剧)。溶液中铜离子生成络离子时腐蚀之加速
	11. 中性盐在溶液中浓度之差别, 当含有活性离子时 (NaCl) 靠近较浓溶液之区域为阳极, 当含有钝化离子时 ($K_2Cr_2O_7$) 则相反地为阴极	化工器械中很多数的腐蚀情况, 在文献上也指出海船及建筑物在当有河流流入海而造成淡水层时腐蚀之加速
	12. 氢离子浓度之差异。与较高pH值溶液交界处与较低处比较时为阳极	化工器械与土壤腐蚀中的某些腐蚀情况
II. 物理条件之不均匀性	13. 氧或其它氧化剂浓度之差异 氧或氧化剂浓度较小处为阳极	由于溶液不均匀通气而产生的很多腐蚀情况, 例如在狭缝处腐蚀 矿场设备由于 Fe^{+++} 或 Cu^{++} 之剧烈去极化作用而产生之严重腐蚀
	14. 不同腐蚀表面温度之差异, 较热之区域为阳极	热交换器, 汽锅及冷却器之某些腐蚀情况

15. 在腐蚀表面上光能之 不 平 均 散布, 较强照耀着的区域为阳极	海上建筑物与海面交界处朝南面的略微较多的腐蚀
16. 外加电场的不均匀, 电流自金属流入电解液处为阳极	在土壤腐蚀中由于漏电的影响而生成之阳极和阴极区域

在有氢的存在的气体中，特别是高压氢的存在，象 500—600℃ 和 500—600 大气压下长期工作的其它气体里，例如在氮气里，在氢的作用下产生晶间破坏⁽⁶⁾。

钢的渗氢现象还存在于高压氢气容器中⁽⁶⁾，特别是由于要减轻容器的重量而使用高强度钢后，钢材接触气态氢的状态以前没有考虑发生氢脆，最近 Johnson 和 Staehle 以及大西均作了综合研究报告。认为是氢引起高压氢气容器断裂。

其材料断裂应力和氢压的关系如图 1—4。

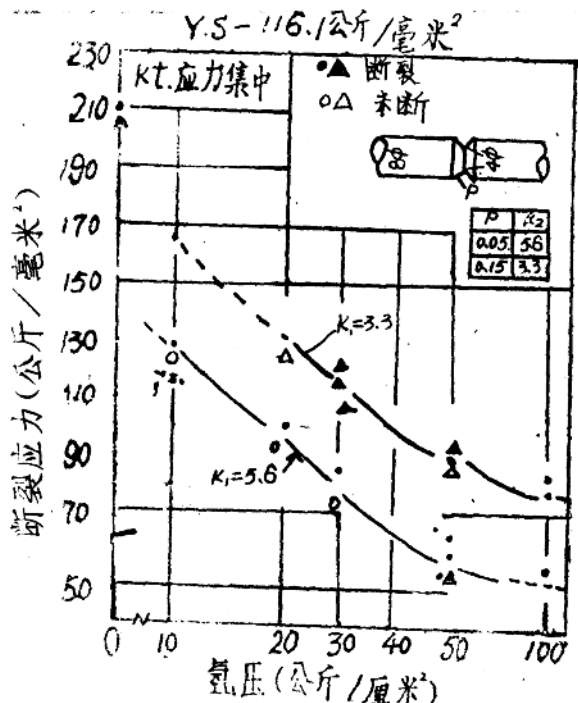


图 1—4 断裂应力与氢压的关系 (kt: 应力集中率)

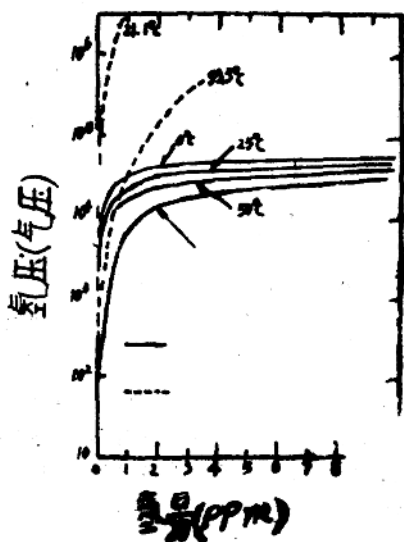


图 1—5 氢气压与氢溶解度的关系

从图 1—5 所示，在常温下渗氢需要非常高的压力。然而在氢中断裂时气体（100 公斤/厘米²氢气压），测定氢量就显出非常高的值。但是氢的氢脆化单在表面吸附氢不取决于表面能的降低（约 10^3 尔格/厘米²）所以不应考虑氢浸入钢材内引起脆化。当然在 100 公斤/厘米²氢气压下氢是怎样侵入的呢？这是需要试验讨论的问题。根据电子扫描显微镜对断面的观察结果，与延迟断裂的断口非常相似。然而，氢气的脆化与延迟断裂的脆化虽然不一样，存在的种种不同点，还有待于今后研究。

这里的应力集中率 k_t 把5.6与3.3作比较, 应力集中率高的方面, 由于氢压增加, 断裂应力值降低。在10公斤/厘米²氢气压, 断裂应力为120公斤/毫米², 但在100公斤/厘米²氢气里降至50公斤/毫米²断裂应力, 而且该材料在大气中的强度是210公斤/毫米²。

3. 氢脆的范围

目前除了公认的各种电镀和电化学处理过程中的阴极渗氢现象, 去除零件氧化皮等在酸性介质中的渗氢现象。在氢气中引起钢的氢脆(1.6)下平山郎⁽¹⁾还将下列情况纳入:

(1) H_2S 、 HCl 、 HBr 、 Cl_2 气中所引起高强度钢稳定裂纹成长。并指出 H_2S 比 H_2 气的作用剧烈。干燥 Cl_2 气、 HCl 气、 HBr 气和 H_2S 气一样表现出脆化作用均比 H_2 气作用强。

(2) 在水蒸汽中高强度钢稳定裂纹的成长。

高强度钢由于水蒸汽也产生稳定裂纹的成长。图1—6, 图1—7表示相对湿度对裂纹成长连变的影响。在相对湿度60%以上和蒸馏水一样。在裂纹尖端水蒸汽凝固变成液体水。温度的影响如图1—8所示, 在水中和水蒸汽中其倾向不同, 在水蒸汽中好象吸附是主导整个反应速度的过程。

图1—6. 相对湿度对H—11钢(屈服强度千磅/吋²)裂纹扩展速度的影响。

