

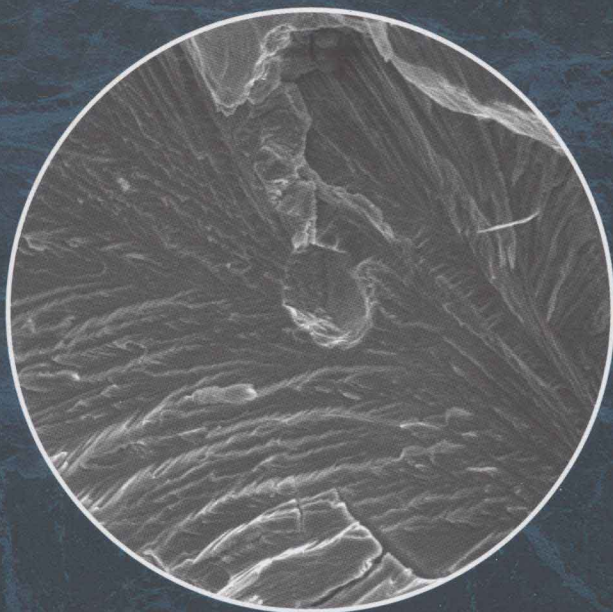


Hydrogen Embrittlement
and Stress Corrosion Cracking

氢脆和应力腐蚀

——典型体系

褚武扬 乔利杰 李金许 宿彦京 著
岩 雨 白 洋 任学冲 黄海友



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

氢脆和应力腐蚀

典型体系

褚武扬 乔利杰 李金许 宿彦京 著
岩 雨 白 洋 任学冲 黄海友

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书专门论述氢脆和应力腐蚀的基本概念和规律、特点和表征参量以及各种影响因素。详细介绍和阐述各种氢脆和应力腐蚀机理。全书分两卷,共11章。第一卷为基础部分:第1章氢在材料中的行为,第2章氢损伤和氢致开裂,第3章氢致开裂理论,第4章应力腐蚀,第5章表面能降低引起的滞后断裂。第二卷为典型体系:第6章至第10章分别阐述各种材料(铁素体钢、奥氏体不锈钢、铝合金、钛合金、镍合金、镁合金、锆合金、铜合金、金属间化合物、非晶合金)的氢脆和应力腐蚀。第11章是滞后断裂力学参量测试方法。

本书内容全面而丰富、图文并茂(共收录插图1200余幅)、深入浅出,可供从事材料科学研究的科技人员、工程技术人员及管理人员参考使用,也可作为高等院校相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

氢脆和应力腐蚀:典型体系/褚武扬等著. —北京:科学出版社,2013. 11
ISBN 978-7-03-038867-4

I. ①氢… II. ①褚… III. ①氢脆 ②应力腐蚀 IV. ①TG172. 83
②TG172. 9

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第244003号

责任编辑:顾英利 丛洪杰 / 责任校对:韩 杨 郭瑞芝
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年11月第一版 开本:720×1000 1/16

2013年11月第一次印刷 印张:32 1/4

字数:650 000

定价:138.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

材料在制备和加工(如冶炼、浇铸、焊接、酸洗及 H_2 处理)时会有氢进入,在服役时氢也可能进入。例如,在高温高压 H_2 中服役,在含 H_2S 的溶液或其他酸性水溶液中服役。对马氏体时效钢、铝合金及某些金属间化合物,在大气中服役时氢就会进入。氢进入后会使材料的性能退化(如使磁性、电性和铁电性能降低);产生各种不可逆氢损伤,如钢中白点、焊接冷裂纹、酸洗和电镀裂纹、 H_2S 浸泡裂纹、高温氢蚀、氢化物及氢致马氏体等。当存在外载荷时氢能使材料塑性降低,引起滞后断裂。以上这些总称为氢损伤或氢脆。人们已经清楚各种氢致不可逆损伤的机理,但对氢致滞后断裂机理却一直存在争议,有待进一步研究。

材料在各种环境中服役时,即使无载荷也会发生腐蚀,导致失重,当存在应力时,在特定环境中的腐蚀会引起裂纹形核扩展,导致滞后断裂,称为应力腐蚀。一部分应力腐蚀由阴极过程产生的氢所控制,称氢致开裂型应力腐蚀,其本质是氢致滞后断裂,机理也未明确。另一部分应力腐蚀由阳极过程控制,称为阳极溶解型应力腐蚀。已提出多种阳极溶解型应力腐蚀机理,但至今仍未获得共识。

测量常规力学性能时,应变速率快,称快速断裂。如果需要经过一定时间裂纹才形核,且扩展缓慢,就称为滞后断裂。这种滞后效应主要是由环境(如氢和腐蚀介质)引起的,环境和应力耦合引起的滞后断裂主要是指氢致滞后断裂和应力腐蚀。对某些合金,液态金属也是引起滞后断裂的环境,称为液态金属脆。对于玻璃和陶瓷,在湿空气中加恒载荷,或者,对于铁电陶瓷加恒电场,也均会引起滞后断裂。它们和表面能降低有关,称表面能降低引起的滞后断裂。严格来说,温度也是一种环境,它和应力耦合引起的蠕变断裂也是一种滞后断裂,但本书将不涉及蠕变断裂。疲劳断裂也是一种滞后断裂,但本书仅在 4.2.4 小节中简略介绍腐蚀疲劳。

本书将按照我们的学术观点来组织素材,介绍和评述国内外的最新研究成果,并重点介绍我们课题组三十多年来的研究成果。对各种氢致开裂和应力腐蚀机理,我们将详细描述,并给予评论。为了便于读者理解,本书对重要公式都给出了详细推导。

本书分两卷,共 11 章。第一卷中的前三章和氢有关,即第 1 章氢在材料中的行为,第 2 章氢损伤和氢致开裂及第 3 章氢致开裂理论;第 4 章是应力腐蚀,第 5 章是表面能降低引起的滞后断裂。这五章构成本书的理论基础部分。第二卷为典型体系:第 6 章至第 10 章分别阐述各种材料(铁素体钢、奥氏体不锈钢、铝合金、钛合金、镍合金、镁合金、锆合金、铜合金、金属间化合物、非晶合金)的氢脆和应力腐

蚀。第 11 章是滞后断裂力学参量测试方法。

国家自然科学基金委员会(以下简称基金委)对氢脆和应力腐蚀基础研究给予了大力支持。二十多年来,我们的基金课题从未间断。本书是基金委一贯资助氢脆和应力腐蚀基础研究的见证和成果汇总。作者感谢基金委以主任基金的形式资助本书的编写。

本书得到国家科学技术学术著作出版基金及北京科技大学研究生教育基金资助。

感谢我妻子陈正坤的支持,她在得了不治之症后仍支持我继续编写这本书。感谢刘辉、陈波对本书的帮助。感谢参加绘图的博士和硕士研究生:武明、沈连成、杜晋峰、何东昱、汪逸安、孙鑫、原文娟、杜学山、刘燕、秦智、王刚、李红念、何洋、范华英、朱龙奎、常磊、丁凯、张后宇、曹宇、王雯雯、辛星、苗学良、马方容、李正军、李文科、王莎莎、陈燕军、李高洋、李曦、徐娟萍、郭亮亮、贺君良、李东鹏、杨希娜、张平、史晓磊、李敏等。

褚武扬

2013 年 9 月

目 录

前言

基础部分

| | |
|-----------------------------|-----|
| 第 1 章 氢在材料中的行为 | 1 |
| 1.1 材料中氢的来源 | 1 |
| 1.1.1 制备和加工时氢的进入 | 1 |
| 1.1.2 服役环境中氢的进入 | 6 |
| 1.1.3 充氢技术..... | 14 |
| 1.2 氢的溶解度..... | 21 |
| 1.2.1 氢浓度的表征与测量 | 21 |
| 1.2.2 氢在金属中的溶解度 | 24 |
| 1.3 氢引起的晶体变化..... | 31 |
| 1.3.1 氢致晶格畸变 | 31 |
| 1.3.2 氢致空位浓度升高 | 41 |
| 1.3.3 氢致非晶和氢致晶化 | 47 |
| 1.4 氢的扩散..... | 50 |
| 1.4.1 浓度梯度扩散 | 50 |
| 1.4.2 扩散系数测量 | 57 |
| 1.4.3 扩散系数及其影响因素 | 72 |
| 1.4.4 应力诱导扩散和氢富集 | 82 |
| 1.4.5 氢迁移 | 88 |
| 1.5 氢陷阱..... | 92 |
| 1.5.1 氢陷阱概述 | 92 |
| 1.5.2 氢陷阱的直接观察 | 94 |
| 1.5.3 陷阱参数测量 | 99 |
| 参考文献..... | 107 |
| 第 2 章 氢损伤和氢致开裂 | 116 |
| 2.1 氢压裂纹 | 116 |
| 2.1.1 氢鼓泡和氢压裂纹 | 116 |
| 2.1.2 钢中白点 | 128 |

| | | |
|------------|----------------------------|------------|
| 2.1.3 | 管线钢的 H ₂ S 诱发裂纹 | 139 |
| 2.1.4 | 其他类型的氢压裂纹 | 149 |
| 2.2 | 高温氢蚀 | 159 |
| 2.2.1 | 高温氢蚀概述 | 159 |
| 2.2.2 | 氢蚀机理 | 166 |
| 2.2.3 | 氢蚀的影响因素及对策 | 170 |
| 2.3 | 氢化物 | 174 |
| 2.3.1 | 氢化物及其特征 | 174 |
| 2.3.2 | 氢化物引起的损伤 | 182 |
| 2.3.3 | 氢化物的应用 | 184 |
| 2.4 | 氢致马氏体相变 | 191 |
| 2.4.1 | 奥氏体不锈钢的氢致马氏体相变 | 191 |
| 2.4.2 | 其他合金中的氢致马氏体相变 | 201 |
| 2.4.3 | 氢致马氏体损伤 | 203 |
| 2.4.4 | 氢致马氏体相变机理 | 206 |
| 2.5 | 氢对材料性能的影响 | 210 |
| 2.5.1 | 氢的有益作用 | 210 |
| 2.5.2 | 氢对物理性能的影响 | 216 |
| 2.5.3 | 氢对力学性能的影响 | 226 |
| 2.6 | 原子氢引起的塑性损失和滞后开裂 | 243 |
| 2.6.1 | 氢致塑性损失 | 243 |
| 2.6.2 | 氢致滞后开裂 | 253 |
| 2.6.3 | 影响氢致滞后开裂的因素 | 263 |
| | 参考文献 | 276 |
| 第3章 | 氢致开裂理论 | 290 |
| 3.1 | 不涉及塑性变形的氢致开裂机理 | 290 |
| 3.1.1 | 氢压理论 | 290 |
| 3.1.2 | 弱键理论 | 294 |
| 3.1.3 | 氢吸附降低表面能理论 | 303 |
| 3.1.4 | 应力诱导氢化物滞后开裂机理 | 307 |
| 3.2 | 氢促进局部塑性变形 | 312 |
| 3.2.1 | 氢促进位错的发射和运动 | 312 |
| 3.2.2 | 氢促进局部塑性变形 | 317 |
| 3.2.3 | 氢促进局部塑性变形的原因 | 333 |
| 3.3 | 氢促进塑性变形导致滞后开裂的机理 | 338 |

| | | |
|------------|---------------------------|------------|
| 3.3.1 | 塑性变形导致裂纹形核 | 338 |
| 3.3.2 | 氢促进塑性变形导致裂纹形核 | 344 |
| 3.3.3 | 氢促进塑性变形导致滞后开裂的机理 | 349 |
| | 参考文献 | 353 |
| 第4章 | 应力腐蚀 | 360 |
| 4.1 | 应力腐蚀概论 | 360 |
| 4.1.1 | 腐蚀分类 | 360 |
| 4.1.2 | 应力腐蚀体系 | 364 |
| 4.1.3 | 应力腐蚀的表征参量 | 367 |
| 4.1.4 | 影响应力腐蚀的因素 | 369 |
| 4.1.5 | 区分应力腐蚀类型的方法 | 375 |
| 4.2 | 应力和应变在应力腐蚀中的作用 | 385 |
| 4.2.1 | 压应力对应力腐蚀的影响 | 385 |
| 4.2.2 | 剪应力引起的应力腐蚀 | 391 |
| 4.2.3 | 预应变对应力腐蚀的影响 | 397 |
| 4.2.4 | 腐蚀疲劳 | 402 |
| 4.3 | 氢在阳极溶解型应力腐蚀中的作用 | 411 |
| 4.3.1 | 应力腐蚀时氢的进入 | 411 |
| 4.3.2 | 氢对腐蚀产物膜的影响 | 415 |
| 4.3.3 | 氢促进均匀腐蚀 | 417 |
| 4.3.4 | 氢促进阳极溶解型应力腐蚀 | 423 |
| 4.4 | 腐蚀促进局部塑性变形 | 426 |
| 4.4.1 | 腐蚀产物膜引起的拉应力 | 426 |
| 4.4.2 | 膜致应力促进局部塑性变形 | 432 |
| 4.5 | 阳极溶解型应力腐蚀机理 | 440 |
| 4.5.1 | 膜致脆断机理 | 440 |
| 4.5.2 | 氧化膜开裂机理 | 446 |
| 4.5.3 | 滑移溶解机理 | 450 |
| 4.5.4 | 择优溶解机理 | 460 |
| 4.5.5 | 腐蚀促进塑性变形导致应力腐蚀的机理 | 464 |
| 4.5.6 | 膜致应力促进塑性变形导致应力腐蚀 | 465 |
| | 参考文献 | 473 |
| 第5章 | 表面能降低引起的滞后断裂 | 483 |
| 5.1 | 液体金属脆 | 483 |
| 5.1.1 | 液体金属脆和滞后断裂 | 483 |

| | | |
|-------|-------------------|-----|
| 5.1.2 | 液体金属脆的影响因素 | 489 |
| 5.1.3 | 液体金属脆机理 | 497 |
| 5.2 | 玻璃中裂纹亚临界扩展 | 503 |
| 5.2.1 | 玻璃中裂纹亚临界扩展特征 | 503 |
| 5.2.2 | 影响玻璃亚临界裂纹扩展的因素 | 513 |
| 5.2.3 | 玻璃亚临界裂纹扩展机理 | 518 |
| 5.3 | 陶瓷的滞后开裂 | 524 |
| 5.3.1 | 陶瓷的亚临界裂纹扩展 | 524 |
| 5.3.2 | 影响陶瓷亚临界裂纹扩展的因素 | 536 |
| 5.3.3 | 铁电陶瓷在恒电场下的亚临界裂纹扩展 | 541 |
| 5.3.4 | 陶瓷的氢致开裂 | 545 |
| 5.3.5 | 陶瓷亚临界裂纹扩展机理 | 549 |
| | 参考文献 | 551 |

典型体系

| | | |
|--------------|---------------------------|-----|
| 第 6 章 | 铁素体钢的氢脆和应力腐蚀 | 557 |
| 6.1 | 铁素体钢的氢脆 | 557 |
| 6.1.1 | 铁素体钢氢脆概述 | 557 |
| 6.1.2 | 高强度钢的可逆氢脆和滞后开裂 | 559 |
| 6.1.3 | 低强度钢的可逆氢脆和滞后断裂 | 568 |
| 6.2 | 高强度钢在水介质中的应力腐蚀 | 574 |
| 6.2.1 | 高强度钢在含水介质中的应力腐蚀规律 | 574 |
| 6.2.2 | 高强钢水中应力腐蚀的影响因素 | 579 |
| 6.3 | 中低强度钢在特殊介质中的应力腐蚀 | 590 |
| 6.3.1 | 油管钢 H ₂ S 应力腐蚀 | 590 |
| 6.3.2 | 埋地管线的土壤应力腐蚀 | 598 |
| 6.3.3 | 低强度钢在热碱中的应力腐蚀 | 613 |
| 6.3.4 | 低强度钢在硝酸盐中的应力腐蚀 | 624 |
| 6.3.5 | 低强度钢在其他介质中的应力腐蚀 | 630 |
| | 参考文献 | 634 |
| 第 7 章 | 奥氏体不锈钢的氢脆和应力腐蚀 | 642 |
| 7.1 | 奥氏体不锈钢的氢脆 | 642 |
| 7.1.1 | 奥氏体不锈钢的氢致塑性损失 | 642 |
| 7.1.2 | 奥氏体不锈钢的氢致滞后断裂 | 662 |
| 7.2 | 奥氏体不锈钢的应力腐蚀 | 669 |

| | |
|--------------------------------------|------------|
| 7.2.1 奥氏体不锈钢应力腐蚀体系 | 669 |
| 7.2.2 不锈钢在热盐溶液应力腐蚀的影响因素 | 681 |
| 7.2.3 不锈钢高温水溶液应力腐蚀的影响因素 | 693 |
| 7.2.4 不锈钢在热碱、连多硫酸及硫酸中应力腐蚀的影响因素 | 705 |
| 7.3 奥氏体不锈钢应力腐蚀机理 | 712 |
| 7.3.1 不锈钢应力腐蚀的氢致开裂机理 | 712 |
| 7.3.2 不锈钢应力腐蚀的滑移溶解机理 | 718 |
| 7.3.3 氧化膜开裂导致应力腐蚀 | 720 |
| 7.3.4 腐蚀促进局部塑性变形导致应力腐蚀的机理 | 721 |
| 参考文献 | 722 |
| 第8章 铝合金的氢脆和应力腐蚀 | 733 |
| 8.1 铝合金的氢脆和氢致滞后断裂 | 733 |
| 8.1.1 氢在铝合金中的行为 | 733 |
| 8.1.2 铝合金氢脆的特征 | 738 |
| 8.1.3 影响铝合金氢脆的因素 | 743 |
| 8.1.4 铝合金的氢致滞后开裂 | 751 |
| 8.2 铝合金的应力腐蚀 | 754 |
| 8.2.1 铝合金应力腐蚀概述 | 754 |
| 8.2.2 铝合金应力腐蚀的影响因素 | 759 |
| 8.3 铝合金应力腐蚀机理 | 776 |
| 8.3.1 阳极相择优溶解机理 | 777 |
| 8.3.2 表面原子可动性机理 | 779 |
| 8.3.3 滑移溶解机理 | 781 |
| 8.3.4 氢致开裂机理 | 784 |
| 8.3.5 阳极溶解和氢同时作用的机理 | 786 |
| 参考文献 | 788 |
| 第9章 钛合金的氢脆和应力腐蚀 | 794 |
| 9.1 钛合金的氢脆 | 794 |
| 9.1.1 氢在钛合金中的行为 | 794 |
| 9.1.2 钛合金氢脆和滞后断裂的特征 | 799 |
| 9.1.3 影响钛合金氢脆的因素 | 807 |
| 9.1.4 钛合金的氢致滞后开裂 | 813 |
| 9.2 钛合金的应力腐蚀 | 821 |
| 9.2.1 钛合金在水溶液中的应力腐蚀 | 821 |
| 9.2.2 钛合金在有机溶剂中的应力腐蚀 | 834 |

| | | |
|---------------|---------------------------------------|-----|
| 9.2.3 | 钛合金在热盐和熔盐中的应力腐蚀 | 844 |
| 9.2.4 | 钛合金在其他介质中的应力腐蚀 | 850 |
| 9.3 | 钛合金应力腐蚀机理 | 851 |
| 9.3.1 | 钛合金水溶液应力腐蚀开裂 | 851 |
| 9.3.2 | 钛合金在其他介质应力腐蚀机理 | 856 |
| | 参考文献 | 858 |
| 第 10 章 | 镍、镁、锆、铜合金以及金属间化合物和非晶合金的氢脆和应力腐蚀 | |
| | | 865 |
| 10.1 | 镍基合金的氢脆和应力腐蚀 | 865 |
| 10.1.1 | 镍基合金的氢脆 | 865 |
| 10.1.2 | 镍基合金在卤素溶液中的应力腐蚀 | 876 |
| 10.1.3 | 镍基合金在高温水中的应力腐蚀 | 880 |
| 10.1.4 | 镍基合金在碱溶液中的应力腐蚀 | 891 |
| 10.1.5 | 镍基合金在硫化物溶液中的应力腐蚀 | 896 |
| 10.2 | 镁合金的氢脆和应力腐蚀 | 901 |
| 10.2.1 | 镁合金的氢脆 | 901 |
| 10.2.2 | 镁合金在水溶液中的应力腐蚀 | 908 |
| 10.2.3 | 镁合金应力腐蚀机理 | 915 |
| 10.3 | 锆合金的氢脆和应力腐蚀 | 917 |
| 10.3.1 | 锆合金的氢脆 | 917 |
| 10.3.2 | 锆合金的应力腐蚀 | 930 |
| 10.3.3 | 影响锆合金应力腐蚀的因素 | 937 |
| 10.3.4 | 锆合金应力腐蚀机理及控制 | 941 |
| 10.4 | 铜合金的氢脆和应力腐蚀 | 942 |
| 10.4.1 | 铜合金的氢脆 | 942 |
| 10.4.2 | 铜合金在氨水中的应力腐蚀 | 947 |
| 10.4.3 | 铜合金在无氨环境中的应力腐蚀 | 955 |
| 10.5 | 金属间化合物的氢脆和应力腐蚀 | 960 |
| 10.5.1 | 金属间化合物的氢脆 | 960 |
| 10.5.2 | 影响金属间化合物氢脆的因素 | 969 |
| 10.5.3 | 金属间化合物的应力腐蚀 | 977 |
| 10.6 | 非晶合金的氢脆和应力腐蚀 | 983 |
| 10.6.1 | 非晶合金的氢脆 | 983 |
| 10.6.2 | 非晶合金的应力腐蚀 | 994 |
| | 参考文献 | 999 |

| | |
|----------------------------------|------|
| 第 11 章 滞后断裂力学参量测试方法 | 1015 |
| 11.1 试样及加载装置 | 1015 |
| 11.1.1 环境断裂加载装置 | 1015 |
| 11.1.2 光滑试样 | 1020 |
| 11.1.3 预裂纹恒载荷试样 | 1027 |
| 11.1.4 预裂纹恒位移试样 | 1033 |
| 11.2 滞后断裂力学参量测试 | 1039 |
| 11.2.1 氢脆(或应力腐蚀)敏感性测量 | 1039 |
| 11.2.2 氢致滞后断裂或应力腐蚀阈值..... | 1040 |
| 11.2.3 裂纹扩展速率的测量 | 1044 |
| 参考文献 | 1051 |
| | |
| 附录 本书所用单位的换算 | 1054 |

第 6 章 铁素体钢的氢脆和应力腐蚀

6.1 铁素体钢的氢脆

6.1.1 铁素体钢氢脆概述

1. 铁素体钢的氢致不可逆损伤

在第 2 章已指出,广义的氢脆包括氢致不可逆损伤(见 2.1 节至 2.4 节)以及可逆氢脆和滞后开裂。2.1 节和 2.2 节详细论述了铁素体钢的各种氢致不可逆损伤,其主要形式如下。

(1) 钢中白点:当炼钢和浇注时进入钢锭中的氢量较多,在冷却时过饱和的氢将扩散进入空隙位置而复合成 H_2 ,产生内压。当氢气泡内氢压产生的应力等于被氢降低了的原子键合力,气泡壁的原子键断裂而产生裂纹。这些氢压裂纹在断口上显示银白色的脆断区,称为白点^[1-5]。在随后的热加工过程,大锻件或厚板中心的氢来不及扩散跑出构件,故在冷却时又会向缺陷处聚集,产生氢压裂纹。降低炼钢和浇注时进入钢中的氢浓度以及在白点形成温度以上缓慢冷却(让氢有时间逸出)是防止白点产生的最有效措施^[5]。

(2) H_2S 溶液浸泡裂纹:石油和天然气中往往含有 H_2S , H_2S 分解出的 H 能扩散进入输油、输气管线,它们富集在夹杂(特别是长条形 MnS)和基体界面的空隙,复合成 H_2 ,产生内压,在管线表面就会出现氢鼓泡。当氢压进一步升高就会出现台阶状的不连续裂纹(它们发源于夹杂)^[6-8]。降低钢中 S 含量;Ca 处理使夹杂球化;以及降低带状偏析(如控制 Mn 含量)就可减轻管线钢对 H_2S 裂纹的敏感性^[6-8]。

(3) 酸洗和电镀裂纹:酸洗和电镀都是充氢过程,如果工艺控制不当,就会产生氢致裂纹,其本质也是一种氢压裂纹^[9]。只要严格执行酸洗和电镀工艺,特别是在酸洗、电镀后充分除氢,就可防止出现裂纹。

(4) 焊接冷裂纹:焊接相当于局部冶炼过程。当焊接工艺不合适时,进入的氢量过多,从而冷至室温后就会出现焊接冷裂纹,其本质就是氢压裂纹^[10]。通过改进焊接工艺(如采用经烘烤的低氢焊条,气体保护下焊接等)以及焊后局部退火就可避免焊接冷裂纹。

(5) 高温高压氢蚀：很多石化产品(或中间产物)要在高温高压氢气中发生反应。高温时钢中碳化物(如 Fe_3C)会分解出 C, 它和 H_2 分解的 H 扩散进入晶界处的空隙, 反应生成甲烷 CH_4 , 产生内压。当内压大到等于晶界蠕变断裂强度时, 晶界处原子键断裂从而形成裂纹^[11,12]。加入形成稳定碳化物的合金元素 Cr 和 Mo, 使 Fe_3C 被不易分解的 M_7C_2 或 M_{23}C_6 (M 表示 Cr 或 Mo) 代替; 也就是说, 根据服役时的温度和氢压, 按 Nelson 曲线来选材(即用 Cr-Mo 钢代替碳钢), 就可避免氢蚀。

上述氢损伤一旦产生, 再除去原子氢(室温或 200°C 烘烤), 这时氢鼓泡和裂纹仍然存在, 故称为不可逆损伤。第 3 章表 3.1.1 已指出, 发生不可逆氢损伤所需的临界氢浓度高于氢致塑性损失的临界氢浓度。如车轮钢发生氢鼓泡的临界氢浓度为 $c_{\text{cr}} = 1.3\text{ppm}$ ^①; 慢拉伸时就能引起塑性损失的临界氢浓度为 $c_{\text{th}} = 0.2\text{ppm}$ ^[2]。对含 V 的重轨钢, 发生氢鼓泡的临界氢浓度为 $c_{\text{cr}} = 2.03\text{ppm}$; 但只要氢浓度大于 c_{th} ($c_{\text{th}} = 0.26\text{ppm}$), 在慢拉伸时就能引起塑性损失^[13]。对油井管钢, 产生氢鼓泡的临界氢浓度为 $c_{\text{cr}} = 5.0\text{ppm}$ (SM95 钢)、 5.8ppm (SM90 钢)、 8.5ppm (28CrMoTi) 以及 9.5ppm (26CrMo4S); 但在恒载荷下发生氢致滞后开裂的临界氢浓度 $c_{\text{th}} = 0.5 \sim 0.75\text{ppm}$ ^[14]。这就是说, 在不发生氢损伤的氢浓度下, 仍然可以发生氢致塑性损失和氢致滞后开裂。它们是可逆的。如预充氢后把原子氢除去(室温或 200°C), 则不再显示氢脆。由于不可逆氢损伤已在第 2 章 2.1 节和 2.2 节中进行了详细论述, 故不再讨论。本章将集中讨论铁素体钢的可逆氢脆和滞后开裂。并把铁素体钢分为高强度钢(抗拉强度大于 1000MPa) 和低强度钢分别论述。

2. 可逆氢脆和滞后开裂的表征

预充氢试样在空气中慢拉伸或不含氢试样直接在含 H 环境(如 H_2 、 H_2S 气体或溶液、电解充氢)中慢拉伸, 氢脆敏感性 I_{HE} 见第 2 章 2.6.1 节式(2.6.1)、式(2.6.2)和式(2.6.3)。恒载荷(或恒位移)氢致滞后开裂的表征见 2.6.2 节, 其中光滑试样氢致滞后断裂门槛应力 σ_c 见式(2.6.6); 预裂纹(或缺口)试样氢致滞后断裂门槛应力强度因子 K_{IH} 见式(2.6.8)。恒位移试样裂纹止裂门槛应力强度因子 K_{IH} 及裂纹扩展速率 da/dt 。

很显然, 各种因素(内因和外因)会影响上述表征参量, 从而影响可逆氢脆的敏感性。材料本身的内因包括材料强度、成分和微结构等。实验条件属于外因, 包括加载速率和温度、进入试样的氢浓度等。下面将分别研究上述因素对高强度钢和低强度钢可逆氢脆和滞后开裂的影响。

① $1\text{ppm} = 10^{-6}$

6.1.2 高强度钢的可逆氢脆和滞后开裂

一般把抗拉强度大于 1000MPa 或 1200MPa 的钢称为高强度钢。常用高强度钢的成分如表 6.1.1^[15,16] 所示。前 8 种是低合金高强度马氏体钢;PH9-4-25 和 PH9-4-45 是高合金马氏体钢;17-4-PH、17-7-PH 以及 AFC77 是时效硬化马氏体不锈钢;C200、C300 至 C350 是含 Co 的马氏体时效钢,屈服强度为 1380~2415MPa(200~350ksi);而 T200 至 T350 乃是不含 Co(或低 Co)而含 Ti 的马氏体时效钢。

表 6.1.1 高强度钢成分^[15,16] (单位:%)

| 合金 | C | Si | Mn | Cr | Ni | Mo | Co | 其他 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|
| 30CrMnSi | 0.30 | 1.25 | 0.95 | 1.25 | — | — | — | |
| 30CrMnSiNi2 | 0.30 | 1.25 | 0.95 | 1.25 | 1.75 | — | — | |
| 4340 | 0.40 | 0.25 | 0.65 | 0.75 | 1.50 | 0.2 | — | |
| 4130 | 0.30 | 0.30 | 0.50 | 0.95 | — | 0.2 | — | |
| 4330 | 0.30 | 0.25 | 0.75 | 0.80 | 1.8 | 0.25 | — | |
| 300M | 0.40 | 1.5 | 0.70 | 0.80 | 1.8 | 0.35 | — | 0.05V |
| D6AC | 0.45 | 0.25 | 0.8 | 1.15 | 0.55 | 1.0 | — | 0.05V |
| H-11 | 0.40 | 0.90 | 0.30 | 5.0 | — | 1.3 | — | 0.5V |
| PH9-4-25 | 0.25 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 8.5 | 0.20 | 3.75 | 0.1V |
| PH9-4-45 | 0.45 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 8.5 | 0.50 | 3.75 | 0.1V |
| 17-4-PH | 0.04 | 0.3 | 0.25 | 16.0 | 4.0 | — | — | 3.3Cu,0.25Nb,1.0Al |
| 17-7-PH | 0.07 | 0.3 | 0.5 | 17.0 | 7.0 | — | — | 3.3Cu,0.25Nb,1.0Al |
| AFC-77 | 0.16 | 0.2 | 0.2 | 14.0 | 1.2 | 5.0 | 13.0 | |
| C200 | 0.03 | — | — | — | 18.0 | 3.2 | 8.0 | 0.2Ti,0.1Al |
| C250 | 0.03 | — | — | — | 18.0 | 4.8 | 8.0 | 0.4Ti,0.1Al |
| C300 | 0.03 | — | — | — | 18.0 | 5.0 | 8.0 | 0.6Ti,0.1Al |
| T250 | 0.03 | | | | 18.5 | 3.0 | — | 1.85Ti |

1. 强度对高强钢氢脆的影响

第 2 章图 2.6.22 表明,对抗拉强度小于 1000MPa 的中低强度钢,氢脆敏感性和强度无关。但对 $\sigma_b > 1000\text{MPa}$ 的高强度钢,氢脆敏感性或氢致滞后断裂敏感性随强度升高而升高。例如,早期的工作表明,对三种强度的 4340 钢,在 4% H_2SO_4 溶液中用 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流充氢 5min 立即拉伸($2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$),氢脆敏感性 I_{HE} (相

对面缩率的下降率)随抗拉强度 σ_b 升高而急剧升高,见图 6.1.1^[17]。图上也画出了 30CrMo 钢当氢含量为 3.6ppm 时,氢脆敏感性 I_{HE} 随 σ_b 升高而急剧升高(文献 [17],p217)。中碳高强度钢 S35C(0.38C,0.7Mn,0.14Cr,0.06B)光滑拉伸恒载荷试样在 H_2SO_4 溶液中用 $0.5mA/cm^2$ 充氢,进入的可扩散氢浓度为 $c_0 = 1 \sim 2ppm$;归一化氢致滞后断裂门槛应力 σ_c/σ_s (σ_s 为屈服强度)随抗拉强度升高而急剧下降,见图 6.1.2^[18]。

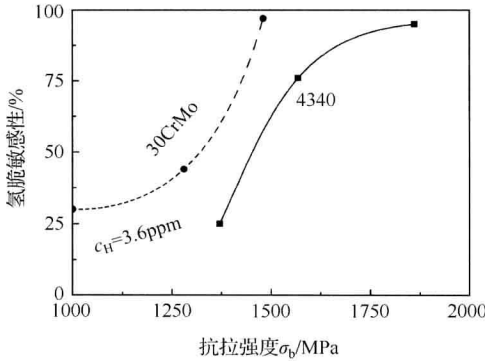


图 6.1.1 4340 钢和 30CrMo 钢的氢脆敏感性随抗拉强度的变化^[17]

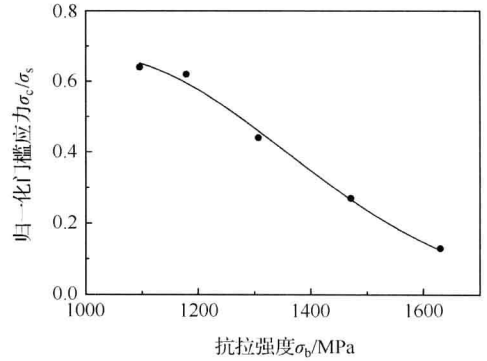


图 6.1.2 S35C 钢氢致滞后断裂门槛应力 σ_c/σ_s 随 σ_b 的变化^[18]

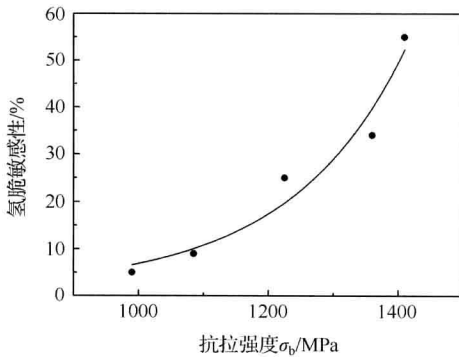


图 6.1.3 PH13-8Mo 马氏体不锈钢氢脆敏感性随强度的变化^[19]

PH13-8Mo 马氏体不锈钢固溶后在不同温度回火可得不同的强度。用缺口试样在空气和 0.2MPa 的 H_2 中慢拉伸 ($6.67 \times 10^{-4} s^{-1}$) 的相对强度损失作为氢脆敏感性 I_{HE} , 它随抗拉强度升高而升高,见图 6.1.3^[19]。我们对几种低合金钢 (30CrMnSi、30CrMnSiNi2、40CrNiMo) 用 WOL 恒位移试样测量了在水中应力腐蚀(包括阳极和阴极极化)、动态充氢以及 H_2S 溶液充氢时止裂门槛应力强度因子 K_{IH} , 它随抗拉强度升高而急剧下降,见第 2 章图 2.6.45^[20]。4340 高

强度钢在水中应力腐蚀的本质是氢致开裂,门槛值随强度的变化见图 2.6.43^[21]。可以用第 2 章式(2.6.22)来描述,即

$$K_{IH} = (kE/\alpha) \{ [RT/(\beta\bar{V}_H)] \ln(c_{th}/c_0)/\sigma_s - 1/2 \} \quad (6.1.1)$$

其中, k, α, β 为数值系数, E 为弹性模量; \bar{V}_H 为氢在钢中的偏摩尔体积; c_0 为氢平均

浓度; c_{th} 为发生氢致开裂的临界氢浓度; σ_s 为屈服强度。但我们的工作表明, 对 40CrMoV 和 30CrMnSiNi2 钢, 在水中应力腐蚀门槛值 K_{IH} 随 σ_s 的下降服从指数规律, 见第 2 章图 2.6.44^[22]。曲线方程为

$$K_{IH} = 1.38 \times 10^6 \exp(-8.26 \times 10^{-3} \sigma_s) \quad (40CrMoV)$$

$$K_{IH} = 1.42 \times 10^4 \exp(-4.66 \times 10^{-3} \sigma_s) \quad (30CrMnSiNi2) \quad (6.1.2)$$

第 2 章图 2.6.45(未发表工作)也表明, 30CrMnSiNi2 在不同氢浓度下, K_{IH} 均随强度升高而急剧下降。

总之, 对强度大于 1000MPa 的超高强度钢来说, 无论是氢脆敏感性还是氢致滞后断裂敏感性, 均随强度升高而急剧升高。氢致滞后断裂门槛应力 σ_c 或氢致滞后断裂门槛应力强度因子 K_{IH} 均随强度升高而急剧下降。

2. 组织结构对高强钢氢脆的影响

表 6.1.1 前 8 种是低合金回火马氏体高强度钢, 一般认为板条状马氏体的氢脆敏感性较低, 而内部具有孪晶结构的针状马氏体的氢脆敏感性则较高。例如, 板条状马氏体的 5CrMoV 钢强度 (1750MPa) 比针状马氏体的 1.5NiCrMo 钢 (1520MPa) 要高, 在 H_2 中的 K_{IH}/K_{IC} 也是前者比后者高^[23]。回火马氏体和回火贝氏体相比, 则后者的氢脆敏感性更低^[24]。例如, 30CrNiMoCu 钢在 320℃ 等温时获得贝氏体, Fe_3C 在铁素体内部析出, 回火时仍如此; 若淬火成马氏体再回火, 这时 Fe_3C 沿原始奥氏体晶界和铁素体界面析出, 从而使氢脆敏感性升高(文献[17], p220)。

30MnSi 预应力钢筋不同温度淬火后 390℃ 回火, $\sigma_b = 1600MPa$, 恒载荷试样在 50℃ 的 20% NH_4SCN 溶液中氢致滞后断裂时间随淬火温度的变化见图 6.1.4^[24]。升高回火温度将使晶界上难溶的化合物或第二相溶解, 从而净化晶界, 并降低 S、P 在晶界富集。因此随淬火温度升高, 氢致开裂敏感性下降。但淬火温度超过 950℃, 晶粒明显长大, 从而氢致开裂敏感性又随淬火温度升高而升高 (t_F 下降)。通过氧化物冶金, 加入 0.6% * O_2 能获得晶粒极细 ($d = 0.3\mu m$) 的铁素体钢。当 $\sigma_b = 1300MPa$ 时, 在 $\sigma = 0.9\sigma_{NB}$ (缺口断裂强度) 的恒载荷下, 氢致滞后断裂时间随试样中氢浓度的变化见图 6.1.5^[25]。由此可求出不发生滞后断裂的门槛氢浓度为 6ppm。该图也表明, 对相同强度的马氏体钢 SCM440, 不发生氢致滞后断裂的门槛氢浓度要小一个数量级^[25]。T200 马氏体时效钢在固溶状态(强度较低, $\sigma_b = 880MPa$), 晶粒尺寸从 $10\mu m$ 增至 $d = 100\mu m$ 对 H_2 气 (0.2MPa) 和 H_2S 溶液中慢拉伸 ($v = 2.5 \times 10^{-5} mm/s$) 的氢脆敏感性(缺口断裂强度相对下降量) 没有影响, 见表 6.1.2^[26]。但对固溶后时效状态(强度高, $\sigma_b = 1400MPa$), 随晶粒尺寸

* 本书中不加说明均指质量分数