

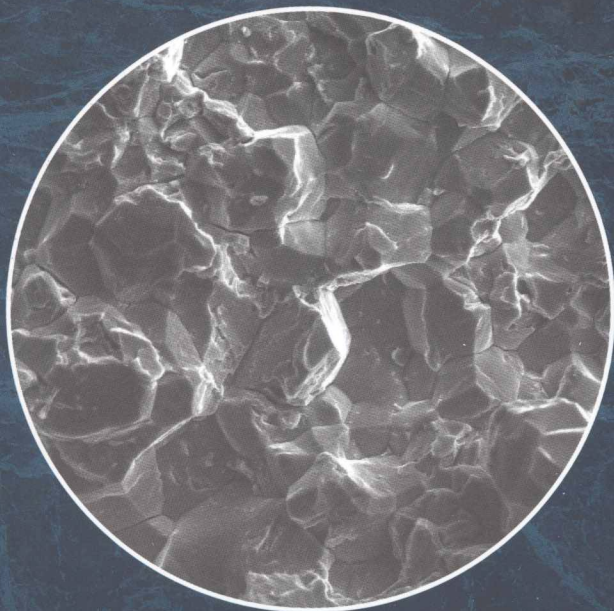


Hydrogen Embrittlement
and Stress Corrosion Cracking

氢脆和应力腐蚀

——基础部分

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

014009699

TG172.83

02

V1

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

基础部分

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



北航

C1695935

TG172.83

02

V1

8838000410

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、钴合金、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:基础部分/褚武扬等著. —北京:科学出版社,2013. 11
ISBN 978-7-03-038884-1

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 245340 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:35 3/4

字数:700 000

定价:150.00 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_2S 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	高强度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	油钢管 H_2S 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门槛值.....	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 1 章 氢在材料中的行为

1.1 材料中氢的来源

1.1.1 制备和加工时氢的进入

1. 冶炼和浇注

冶炼过程中进入炉中的水会分解形成氢。炉中的水主要来源于空气中的水蒸气,废料上的水锈,矿石、造渣原料、铁合金以及耐火材料等所含的水分。此外,燃料和保护渣中碳氢化合物分解出的氢也可能进入钢液。因此,在熔化温度,液态铁中氢的含量(溶解度)为 24ppm*,而且随冶炼温度升高,饱和氢量还可升高。凝固后相同温度下饱和溶解度降低为 11.6ppm。20 世纪 80 年代以前钢中氢含量较高,如转炉、酸性平炉、酸性电炉以及碱性平炉正常冶炼时的氢含量分别为 4.0ppm、4.7ppm、6.0ppm 和 7.0ppm。就电炉冶炼的低合金钢而言,充分脱氧的镇静钢中氢含量小于 7ppm,部分脱氧的半镇静钢为 7~9ppm,而沸腾钢则大于 9ppm;且合金元素含量越高,钢中氢含量越高^[1,2]。

20 世纪 80 年代以后,炉外精炼、真空除气(vacuum degassing, VD)以及真空冶炼被广泛应用,能使炉中钢水氢浓度降低为 $c_H = 2 \sim 3\text{ppm}$ 。一般认为,当钢水中 $c_H \leq 2\text{ppm}$ 后就不会出现白点(氢致裂纹,它使构件报废)。但事实上连铸洁净钢中出现白点的事故在国内外时有发生,问题出在哪里呢?最近马鞍山钢铁股份有限公司(以下简称马钢)的现场实验表明,车轮钢经转炉冶炼,精炼后进行真空除气(VD),VD 使氢浓度 c_H 明显降低,见图 1.1.1^[3]。平均除氢率为 $(65.8 \pm 11.2)\%$ 。与此同时,VD 对于氮的脱气率为 $(38.1 \pm 6.1)\%$ 。但真空除气后倒入大包喂线,氢浓度升高约 1ppm,倒入中包后 c_H 进一步升高约 1.8ppm,见表 1.1.1。这表明,真空除气后到连铸前氢浓度能升高 $(2.42 \pm 1.14)\text{ppm}$ 。大包中的 c_H 越低,则中包中氢浓度增量越高,见图 1.1.2。这是钢水吸收空气中水汽分解而成的。由此可知,浇注前采取保护措施,尽量降低中包增氢是降低铸坯氢浓度的关键。例如,采用保护浇注可使中包增氢降为 1ppm。早期工作表明,保护罩式底注工艺的吸氢量为 0.2~0.4ppm,敞开式浇注吸氢量为 0.5~0.8ppm。对 4

* 非法定计量单位。1ppm= 10^{-6}g/g

个炉号的分析表明,连铸后铸坯中的 c_H 和结晶器中基本相同,见表 1.1.2^[3]。表 1.1.2 也指出,利用定氢仪炉前在线测量所得的 c_H 全部比取样后分析的值要低。对 24 个炉号的统计表明,在线定氢平均值为 $c_H = 1.65\text{ppm}$,而取样分析平均值为 $c_H = 2.4\text{ppm}$ ^[3]。

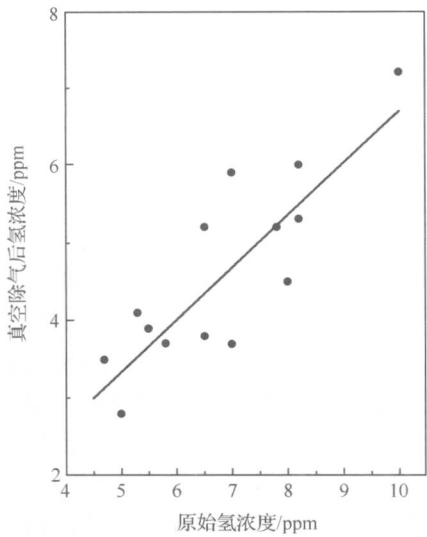


图 1.1.1 真空除气后氢浓度随原始氢浓度的变化^[3]

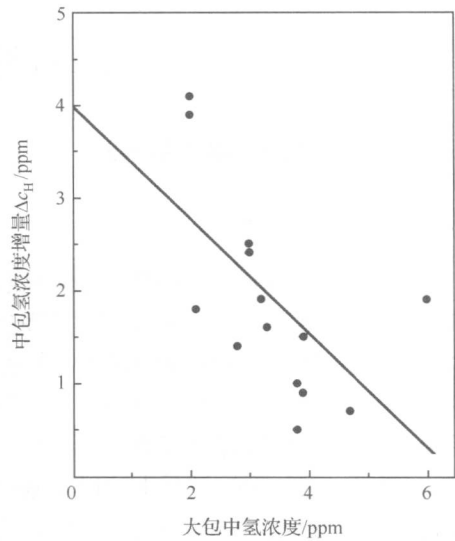


图 1.1.2 中包氢浓度增量随大包中氢浓度的变化^[3]

表 1.1.1 除气至连铸前氢和氮的增加值^[3] (单位:ppm)

项目	VD 后进入大包喂线	大包进入中包	中包至结晶器	总的增量
氢的增量	0.96 ± 0.77	1.79 ± 1.15	-0.49 ± 1.26	2.42 ± 1.14
氮的增量	3.6 ± 4.1	18.6 ± 5.6	5.3 ± 4.7	26.1 ± 8.1

表 1.1.2 真空除气后结晶器及铸坯中的氢浓度^[3] (单位:ppm)

炉号	真空除气		结晶器	铸坯
	在线测量	取样分析		
04-2-6600	1.2	2.24	3.84	3.03; 4.11
04-3-6499	1.3	2.58	4.21	3.84
04-2-6724	0.7	2.37	3.74	3.95~4.42; 2.26~2.57
04-1-7528	1.5	2.25	4.67	3.75~4.49

铝脱氧能增氢,原因有两个。一方面,在恒定的水蒸气压力下,随钢水中氧含量降低,溶解的氢量 c_H 升高,见图 1.1.3^[4]。另一方面,空气中的水蒸气会直接和

固溶在钢水中的残铝反应生成 H, 即



上面两个因素表明, 用铝过分脱氧会增氢^[4]。

连铸坯或模铸锭中存在宏观偏析, 氢的分布也不可能均匀。对车轮钢钢锭($\phi 575 \times 2150$)解剖分析表明, 由锭中心向表层氢浓度 c_{H} 逐渐升高, 锭尾部 c_{H} 比帽口下方要高, 见图 1.1.4^[5]。而鞍山钢铁集团有限公司(以下简称鞍钢)曾对 33CrNi3Mo 钢锭做过类似的解剖分析, 结果和图 1.1.4 不同, 氢分布具有随机性, 帽口下方中心部位 $c_{\text{H}} = 7.4\text{ppm}$, 中心两边表层分别为 3.3ppm 和 3.9ppm^[6]。

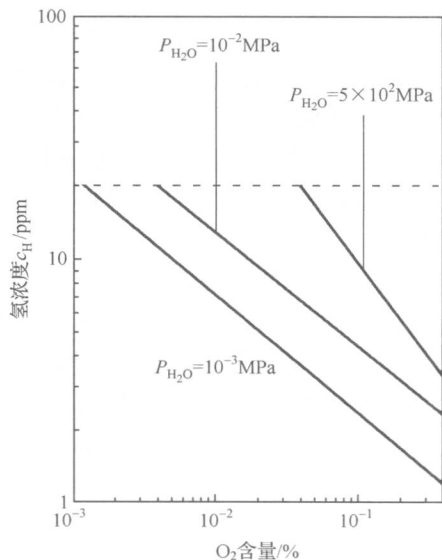


图 1.1.3 不同水蒸气压力下氢浓度随钢水中氧含量的变化^[4]

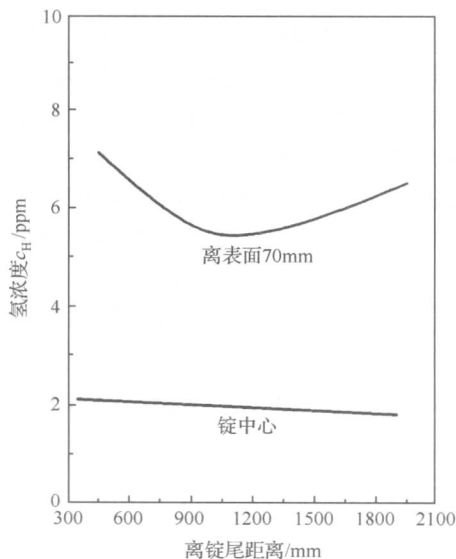


图 1.1.4 钢锭剖面中心和表层氢浓度的分布^[5]

2. 酸洗和电镀

金属在热加工时会产生厚的氧化皮, 往往需要经酸洗后才能进一步加工或使用。此外, 零件电镀前必须经过酸洗。在酸洗过程中除了氧化膜和酸的化学作用外, 还有酸和金属的电化学作用。阳极反应是金属溶解(即金属被腐蚀), 阴极反应是析氢反应, 故原子氢能进入金属。

除了酸溶液的 pH(氢离子浓度指数)外, 酸洗液的成分(包括加缓蚀剂)、酸洗温度以及合金成分等都能影响吸氢量。在强的还原性酸(如 H_2SO_4 、 HCl 、 HF)中, 酸洗往往能吸入较高的氢量, 从而能引起氢脆, 严重时在酸洗过程中就会产生氢致裂纹。但在氧化性酸(如 HNO_3 或 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$)中, 由于能使阳极金属迅速钝化

从而也使阴极放氢过程受阻,进入金属的氢量就可大大下降。例如,增加酸洗液中 HNO_3 的浓度就可使吸氢量明显下降,见表 1.1.3^[1]。对 Ti-6Al-4V, HNO_3 增加一倍后酸洗 1h 进入的氢浓度从 137ppm 降为 12ppm。

表 1.1.3 Ti-6Al-4V 酸洗(70℃)时进入的氢量^[1]

项目	酸洗液成分			
	1HF+5HNO ₃		1HF+10HNO ₃	
时间/min	15	60	15	60
进入氢量/ppm	44	137	5	12

为了降低酸洗中的吸氢量,往往加入极性有机分子作为缓蚀剂,它们能强烈地吸附在金属表面从而阻碍水化氢离子的放电过程。这样就同时阻碍阳极溶解过程和阴极析氢过程,如醇类、胺类、醛类、酮类、酚类、碳氢化合物、蛋白质、脂肪族和芳香族等就属于这一类。其相对分子质量越大,极性矩越大,则缓蚀作用就越明显,金属吸入氢量也越少。常用的有明胶、琼脂、磺化动物胶、糊精等。如果在溶液中同时存在阳离子,则缓蚀剂的阻碍作用就更明显。

因为在电镀前必须经过酸洗,而且电镀本身是一种充氢过程,因而电镀后零部件中会进入大量氢。例如,镀镉后,镀层(厚约 2 μm)中的氢量大于 180ppm,而在试样中心则小于 20ppm,见图 1.1.5^[7]。由于氢在镉中的扩散系数比在钢中小得多,故室温下氢不容易从镉层中逸出。图 1.1.6 是不同电流镀镉后经 200℃ 烘烤,

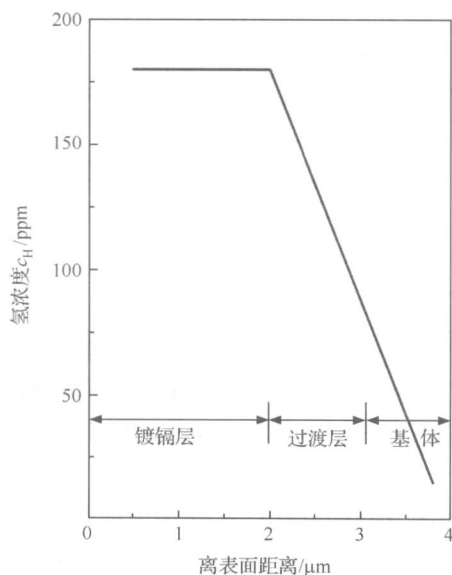


图 1.1.5 镀镉后镀层和试样中氢浓度随离表面距离的变化^[7]

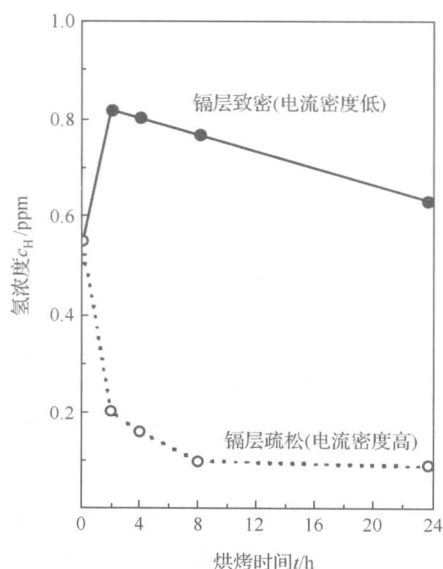


图 1.1.6 不同电流镀镉后氢浓度随烘烤时间的变化^[2]

钢中氢浓度 c_H 随时间的变化。如电流密度高 ($60 \sim 80 \text{ mA/cm}^2$), 则镀层疏松, 有利于氢的逸出, 氢量随烘烤时间单调下降; 如电流密度较低 ($5 \sim 15 \text{ mA/cm}^2$), 镀层致密, 则 200°C 烘烤时镀层中的氢向钢中扩散反而比逸出空气更容易。因为氢在六方密堆积(hexagonal close packing, hcp) 钢中的扩散系数比钢中要小几个数量级, 故开始时钢中氢含量反而上升, 到烘烤 2h 后达到最大值; 以后虽能逐渐下降, 但 24h 后钢中氢含量仍高于初始值, 见图 1.1.6^[2]。

关于高强度钢镀镉后产生氢致滞后开裂的实例已有很多报道, 如低合金高强度钢螺栓、机枪枪机等在镀镉(特别是退镉重镀或多次镀镉)后产生了氢致滞后开裂^[8,9]。例如, 35CrMnSi 钢退镉重镀枪机, 在紧配合处出现滞后开裂。由于镀镉电流低 ($5 \sim 15 \text{ mA/cm}^2$), 200°C 烘烤 2h 后钢中 c_H 反而升高, 24h 后和未烘烤相同^[9]。采用大电流疏松镀镉工艺, 在镀液中加入硝酸盐以及镀镉后长时间烘烤等措施就可避免镀镉后的滞后开裂。

高强度钢螺栓在热镀锌后出现了氢致滞后断裂; 在 204°C 烘烤 4h 并不能消除氢, 如去掉镀锌层再烘烤则可消除氢, 这是因为热镀时, 化合的氢高温分解进入金属, 不易通过镀锌层逸出^[10]。如果是镀铬, 则在电镀过程中也能引入氢。因为镀铬时首先沉积在零件(阴极)上的不是铬而是某种不稳定的氢化物, 其中一部分会分解成原子氢进入钢中^[2]。实验表明, 对镀铬的零件只有加热到 440°C 以上才能消除氢的影响^[2]。

3. 焊接

焊接时局部区域温度高达 3000°C , 这时有更多的气体氢将分解成原子氢。例如, 在 300K , 原子氢和分子氢的浓度比 $c_H/c_{H_2} = 2.4 \times 10^{-36}$; $T = 3000\text{K}$, $c_H/c_{H_2} = 0.078$ (表 1.1.4)。焊接是个局部冶炼过程, 因而焊条及药皮中的氢以及水汽中的氢都会进入金属。如果焊接时不用焊条, 仅仅吸收大气中 H_2 和 H_2O 分解出的 H , 这时吸氢量就小, 如气焊时氢量就可小于 2ppm。但如用焊条焊接, 有时氢浓度可高达 $10 \sim 20\text{ppm}$ 。因为焊条含有水分, 高温时能分解出氢并进入金属。水分的来源有多种途径。例如, 助熔剂中作为气体发生剂的有机物在燃烧时能产生 H_2O ; 助熔剂中含有带结晶水及 OH^- 的矿物(如滑石、云母等); 凝固剂(它把助熔剂固着在焊条上)一般为水玻璃, 含有大量水。如预热焊条, 可把结合不牢的吸附水除去, 但却不易除去其中的化合水。助熔剂表面多孔, 容易吸附空气中的水分。焊接时不能完全隔绝空气, 当空气中湿度较大时也含有一定的水分。因此, 焊接件中的氢量就和焊条(特别是助熔剂)的成分密切相关。如助熔剂中不含有有机物和带结晶水的矿物质, 而仅含石灰, 则构成低氢焊条。不同焊条焊接后试样中氢浓度的极值及残留值见表 1.1.5^[1,11]。对低氢焊条, 文献[11]和文献[1]的结果是一致的, 但对其他焊条, 这两部著作的结果相差就很大。