

外应力对氢在钢中扩散行为的影响

郭庆春 郭大年*

(冶金部钢铁研究总院)

前 言

一般认为,钢中各种缺陷均具有捕集氢的作用并成为氢脆破坏的潜在裂纹源,外应力或残余应力可对氢脆起促进作用,氢在钢中的扩散是氢脆裂纹的速控过程。因此,测定氢在钢中的扩散系数将有助于研究氢脆破坏的机理并试图将表观氢扩散系数与材料的抗氢脆性能联系起来。

国内外不少人对不同介质、不同材质、不同热处理条件处理过的钢材的氢扩散行为进行了研究,但大多数是在无外应力条件下进行测定。为了进一步研究表观扩散系数与应力、应变间的某些联系,本文用电化学试

验结果论述外应力对表观氢扩散系数的影响,以便从另一侧面来探讨用电化学渗氢技术作为评价钢的抗氢脆破坏性能试验方法的可能性。

试 验

1:试验材料

试验材料为200公斤非真空感应炉炼的分别加铜和不加铜的14MnMoNb和16Mn四种钢。材料锻成30毫米厚的板坯后,热轧成5毫米厚的薄板,然后加工成3毫米厚的薄片,并根据材料性能分别进行不同的热处理。各种钢的化学成分及热处理条件见表1、2。

试验钢种的化学成分

表 1

编号	钢 种	化 学 成 分 (%)							
		C	Si	Mn	P	S	Mo	Nb	Cu
90	16Mn	0.145	0.42	1.36	0.013	0.011	<0.05	<0.02	0.08
91	16MnCu	0.14	0.46	1.38	0.012	0.007	<0.05	<0.02	0.34
94	14MnMoNb	0.17	0.45	1.38	0.009	0.009	0.50	0.05	0.10
95	14MnMoNbCu	0.16	0.44	1.36	0.011	0.009	0.51	0.04	0.36

试验用钢的热处理制度

表 2

编号	热轧(0)	淬火(2)	淬火回火(3)	正火(4)	正火回火(5)	长时回火(6)	短时回火(7)
热处理	开轧温度1100℃	950℃15'	950℃15'水淬	950℃15'	950℃15'空冷	650℃24小时	650℃30'空冷
规范	终轧温度900℃	水 淬	650℃30'空冷	空 冷	650℃30'空冷	空 冷	

注:试样编号中,前两位数代表钢种,后一位数代表相应的热处理制度。

*北京钢铁学院毕业生,本文是该同志的毕业论文改写的。

2. 试样制备

拉伸试样用上述3毫米厚的薄片加工成图1所示的尺寸, 然后两面电解抛光, 最后在某一个面上电镀0.05~0.1微米厚的镍层。

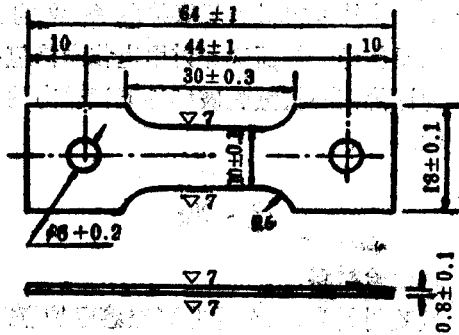


图1 拉伸渗氢试样

3. 试验装置

电化学渗氢装置系采用Devanathan方法进行。装置和线路如图2所示。阴极液为4% H_2SO_4 + 5毫克/升 As_2O_3 液; 阳极液为0.2N NaOH溶液。阴极电流密度选用0.5毫安/厘米², 阳极电位为0伏(相对于标准甘汞电极), 温度为 $25 \pm 1^\circ C$ 。加载装置用自耦应力环。

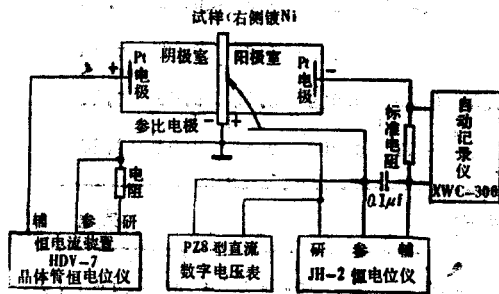


图2 电化学渗氢装置接线图

4. 氢扩散系数的计算

根据Fick定律及电化学渗氢的初始条件和边界条件, 用Laplace变换可求得偏微分方程式(1)的级数解。结合Fick第一定律和

法拉第定律式(2)可以导出扩散方程的一般解式(3)。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$J(t) = F D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2)$$

$$\frac{J(t)}{J(\infty)} = \frac{-2}{\sqrt{\pi \tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau} \right] \quad (3)$$

取一级近似后得:

$$\frac{J(t)}{J(\infty)} = \frac{2}{\sqrt{\pi \tau}} \exp \left(-\frac{1}{4\tau} \right) \quad (4)$$

在以上四式中, $C(x,t)$ 是试样内部距阳极面 x 距离, t 时间时的氢浓度; D 为氢扩散系数; F 为法拉第常数; $J(t)$ 和 $J(\infty)$ 分别为 t 时刻的瞬态阳极电流和稳态时的阳极电流密度; τ 是量纲参数,

$$\tau = \frac{Dt}{L^2} \quad (5)$$

式中 L 为试样厚度。

在式(3)或式(4)的曲线方程中, 存在一个拐点, 其斜率为:

$$\frac{J(t)}{J(\infty)} = 5.922\tau - 0.299 \quad (6)$$

$$\text{当 } J(t) = 0 \text{ 时, } \tau_0 = \frac{1}{19.8} \quad (7)$$

τ_0 是(6)式直线方程在座标上的截距。

将(7)式代入(5)式得:

$$D = \frac{L^2}{19.8t_0} \quad (8)$$

t_0 为穿透时间。

采用 t_0 求氢扩散系数 D 的优点在于只需

要测定瞬态曲线的上升段,而不需要测定稳态电流,从而缩短了测定时间,避免了因试样表面状态和试样内部状态随渗氢时间变化对氢渗透曲线产生较多的影响。同时计算也很简便。

由于材料内部存在的各种缺陷对氢产生捕集作用,这里所测得的D值一般只是表观值而非真值。但是用这些表观数值作为研究某些问题的尺度仍然是有用的。因为 t_b 值决定于试样厚度、晶格扩散系数和材料内部陷阱密度,因此, t_b 也是陷阱密度的间接量度。

试验结果和讨论

1. 无外应力条件下氢扩散系数的测定

14MnMoNb(Cu) 钢在无外应力下测定的氢扩散系数如图3所示。由图3可以看出,不同热处理制度对钢的氢扩散速度有较明显的影响。淬火态和正火态的D值均很小,而回火态的D值较高。热轧、淬火或正火态钢经650℃高温回火, D值显著回升。淬火回火和正火回火钢的扩散系数均比短时回火钢高并接近长时间回火钢的数值。

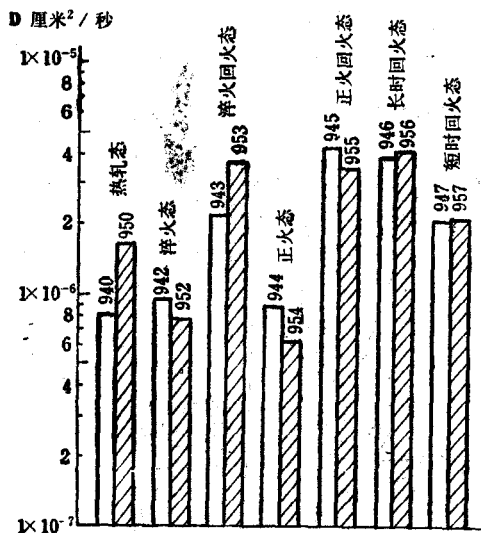


图3 不同热处理的14MnMoNb(Cu)钢的氢扩散系数的比较

94—14MnMoNb, 95—14MnMoNbCu

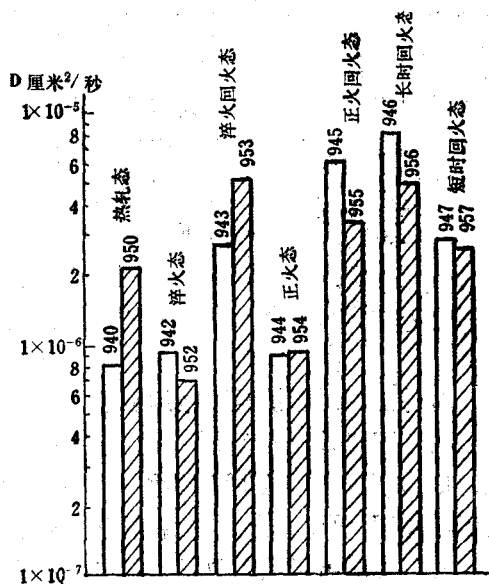


图4 不同热处理的14MnMoNb(Cu)钢在5%NaCl+0.5%HAC饱和H₂S溶液中化学渗氢测得的氢扩散系数的比较

94—14MnMoNb, 95—14MnMoNbCu

以上结果表明:扩散系数随热处理制度变化而变化并具有回火钢比未回火钢D值更大的特点。这与一般文献中报道的结果基本一致。

扩散系数随热处理制度变化的现象,可以从钢的组织 and 捕集氢陷阱密度不同来解释。氢原子在金属中扩散时,会被金属中统称为陷阱的各种晶体缺陷所捕集而失去原先在正常间隙位置时的活动力,致使D值减小。淬火组织主要为马氏体。马氏体是亚稳组织,在马氏体转变时,产生较大的点阵畸变并产生较多的位错、空位等晶体缺陷。前者增加了氢在钢中的迁移阻力,后者则成为捕集氢的陷阱,从而使D值降低。经650℃高温回火,马氏体中过饱和的碳以弥散的球状碳化物形式析出,形成较稳定的组织——高温回火马氏体,消除了点阵畸变和大部分晶体缺陷,从而导致D值回升。延长回火时间得到的组织更稳定,D值也更高。由此可以得

出结论,在同样充氢条件下,对同种钢而言,D值越高抗氢脆性能越好。高温回火特别是长时间回火可以有效地改善抗氢脆性能。

从热处理因素和合金元素铜对扩散系数的影响看,用电解充氢方法得到的本结果与用 H_2S 饱和溶液化学充氢所得到的结果(图4)间有较好的一致性。说明用电解充氢法评定材料的相对抗 H_2S 腐蚀破裂性能也是可行的。

2. 外应力对氢扩散系数的影响

用不同热处理的14MnMoNb(Cu)钢,在外应力下测定了氢扩散系数。结果如图5所示。由图5可以看出,在弹性变形范围内,外应力对氢扩散系数没有明显的影响。其中,淬火态和正火态钢在不同外应力下,D值波动很小,直到充氢断裂,D值亦无明显变化。而回火态钢,在产生屈服变形以后,扩散系数迅速下降。

淬火态和正火态钢由于对氢脆敏感,在屈服变形产生之前已经断裂,因而看不到D值的变化。

表3列出了不同热处理态的14MnMoNb(Cu)钢在低于屈服应力的应力下测定的D值平均值和未加力条件下重复测定的D值及

14MnMoNb(Cu)钢的氢扩散系数
及其误差范围(95%置信度) 表3

试样号	扩散系数 $D \times 10^7$ (厘米/秒)	
	不 受 力	低于屈服点应力
940	8.1 ± 0.5	7.8 ± 0.8
942	9.4 ± 2.2	10.9 ± 1.4
943	21.9 ± 4.0	24.8 ± 1.8
944	8.8 ± 1.8	9.1 ± 0.4
945	42.1 ± 5.2	40.7 ± 2.1
946	38.8 ± 9.1	40.3 ± 3.2
947	20.5 ± 1.9	22.5 ± 1.9
950	16.3 ± 6.1	16.5 ± 2.9
952	7.8 ± 0.9	9.6 ± 0.9
953	36.9 ± 3.8	35.0 ± 3.0
954	6.2 ± 1.3	6.7 ± 0.5
955	34.5 ± 3.4	37.3 ± 2.4
956	41.0 ± 8.9	42.9 ± 2.4
957	20.7 ± 1.2	21.6 ± 0.8

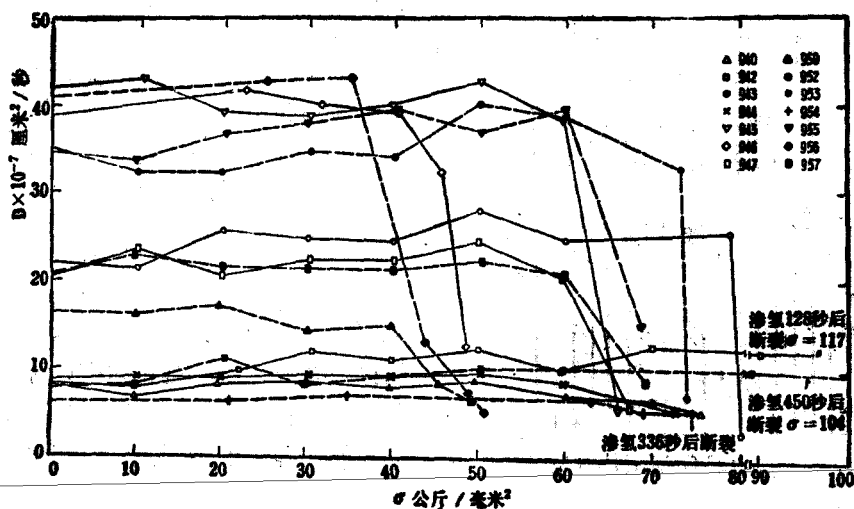


图5 外应力对氢扩散系数的影响

其波动范围。两者基本相同。说明在弹性应变范围内，外应力对氢在钢中的扩散系数影响不大。

以上结果表明，影响钢中氢扩散行为的主要因素不是应力而是塑性变形。

3. 塑性变形对钢中氢扩散系数的影响

在后继的试验中，测定了塑性变形量与扩散系数的关系。塑性变形（伸长）量是由工具显微镜按试样的标长测定的，测量精度为1微米。

结果表明，随塑性变形量增加，穿透时间 t_b 明显延长，扩散系数 D 明显降低，屈服应力并没有明显增加。 t_b 和 D 与塑性变形量关系分别如图6、7所示。

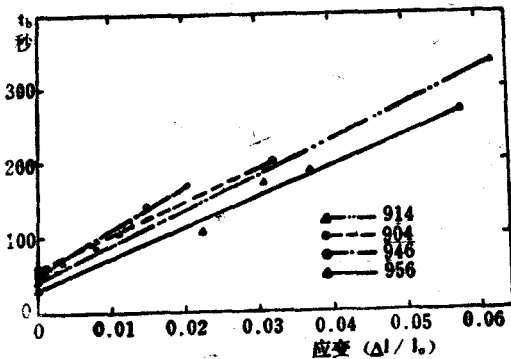


图6 穿透时 t_b 间与塑性变形量关系

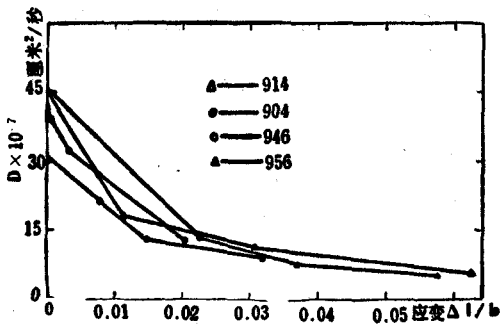


图7 扩散系数 D 与塑性变形量关系

以上的 D 值是在塑性变形加弹性变形情况下测定的。为了证明 D 值下降主要是由于塑料变形的作用而不是应力的作用，用两块预先拉伸变形的试样，在不受外力的情况

下做了补充试验。结果如表4所示。

受力和不受力的塑性变形试样的 D 值的比较 表4

试样 编号	塑性变形量 $\varepsilon = \Delta l / l_0$	$D \times 10^7$ 厘米/秒	
		不 受 力	受 力
904	0.032	9.04	8.86 (38)
914	0.065	6.28	5.69 (50)

注：括号内的数值为外应力值(公斤/毫米²)

表4表明，外应力对 D 值仍无大的影响。受力和不受力试样的 D 值的差值均在试验误差范围内。这就再次证明， D 值的下降主要是由塑性变形引起的，是塑性变形引起晶格畸变，增加晶体缺陷，从而阻碍了氢在钢中的迁移和加强了对氢的捕集作用的结果。

4. 塑性变形对阳极电流表变速的度影响

在阳极电流密度达到稳态值以后，切断阴极充氢电流，停止阴极充氢后，阳极电流将随之衰减。测定阳极电流衰减曲线图8(a)和图9(a)发现，在弹性形变范围内，受力试样的衰减曲线与不受力试样相差不大，而在塑性变形条件下的衰减曲线则表现出较大的偏离，电流衰减速度要慢得多。

图8(a)和图9(a)分别是用16Mn和16MnCu钢测定的阳极渗氢电流衰减曲线。由于试验是在不同应力条件下测定的，因此各稳态电流值 J_{∞} 有些不同。为了比较，在各条曲线上均取一个相同的电流密度 J_0 为起点，并分别以与 J_0 值相应的时间 t_0 为时间坐标的起点作成图8(b)和图9(b)。

由图8(b)和图9(b)明显看出，在弹性应变范围内，受力试样的阳极电流衰减曲线与不受力试样完全重合，而塑性变形试样的衰减速度则显著变慢。这一结果同样说明，塑性变形是降低氢扩散速度的主要因素。塑性变形试样电流衰减速度慢还说明试样内部吸收了更多的氢。

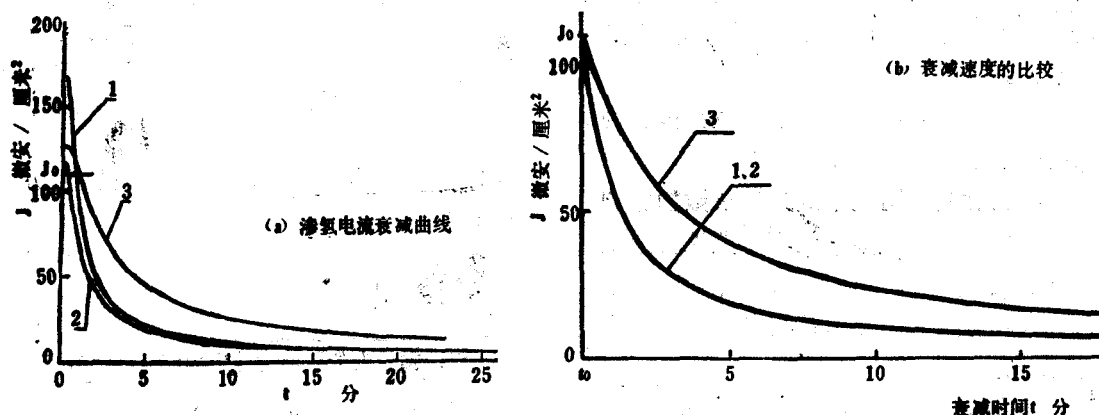


图8 16Mn钢渗氢电流的衰减曲线及衰减速度的比较 907 $L = 0.506$ 毫米

阳极电解液 0.2N NaOH -100mv (Ag/AgOH)

阴极电解液 4% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mg/l As}_2\text{O}_3$ $i_c = 5.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$

1—无外加应力 2—弹性应变 $\sigma = 24.7 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 3—塑性应变 $\varepsilon = 0.059$

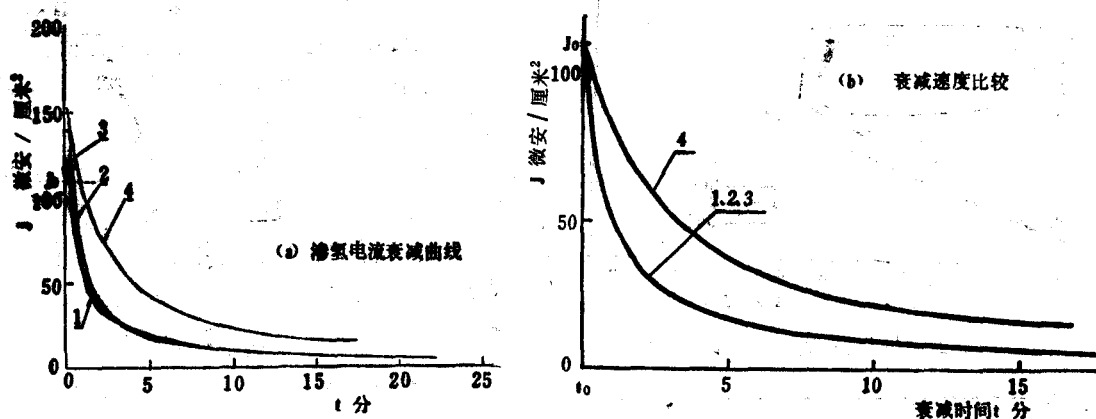


图9 16MnCu钢渗氢电流的衰减曲线及衰减速度的比较

916 $L = 0.548$ 毫米

阳极电解液 0.2N NaOH -100mv (Ag/AgOH)

阴极电解液 4% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mg/l As}_2\text{O}_3$ $i_c = 0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$

1—无外加应力 2—弹性应变 $\sigma = 31.6 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 3—弹性应变 $\sigma = 32.5 \text{ kg}/\text{mm}^2$
4—塑性应变 $\varepsilon = 0.036$

一般地说,在渗透电流达到稳态后,试样内部的晶格氢浓度梯度保持不变。根据Fick定律, $J(\infty) = D \frac{C^0}{L}$, (C^0 为阴极面氢浓度, L 为试样厚度,当 $J(\infty)$ 和 L 一定时, D 值愈低,试样中的氢浓度梯度愈高,其平均氢含量亦愈高。由此可以预期,在塑性变

形试样中,晶格溶氢量要比其它试样高。此外,塑性变形造成的位错等缺陷的增殖,提高了捕氢浓度、当切断阴极电流以后,在较高浓度的晶格氢向外扩散的同时,钢中的部分可逆陷井也放出他们所捕集的氢,使电流衰减速度减慢。

由上述分析可以看出,在单向拉伸的情

羟基铝防塌钻井液缓蚀剂的研究

李德仪

(四川石油管理局天然气研究所)

钻井中遇到含泥页岩的地层,使用常规的水基泥浆是困难的,甚至是不可能的。因为泥浆中的水与页岩中的粘土作用会引起页岩浸蚀,使得页岩膨胀、变软、脱落到井筒中,以致钻进困难或者卡钻。据资料报道,羟基铝钻井液是一种防止钻进不稳地层垮塌很有效的水基钻井液。

羟基铝钻井液,是一种用聚合物增粘的碱式氯化铝(通式为 $Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}$)的

无机高分子化合物)的水溶液。因碱式氯化铝易水解,该溶液的酸性较强(pH值一般在3.5左右),加上溶解氧(作为钻井液使用,不可避免地要溶解一定量的氧)的作用,对金属的腐蚀性较强。因此,应用羟基铝钻井液的技术关键是钻杆及其金属部件的防腐蚀。

本工作的目的在于:针对含4%碱式氯化铝、100ppm聚丙烯酰胺组成的钻井液,

况下,促使钢中氢聚集的推动力不是应力本身,而是应力引起的塑性变形。

愈高,抗氢脆性能愈好。长时间高温回火可以更有效地改善抗氢脆性能。

结 论

通过对16Mn(Cu)和14MnMoNb(Cu)钢的电化学氢渗透瞬态曲线的测定,得出如下结论:

4. 电解充氢和在 H_2S 介质中化学充氢所得的结果基本相同,说明采用电解充氢方法评定材料的相对抗 H_2S 腐蚀破裂性能也是可行的。

参 考 文 献

1. 在弹性应变范围内,外应力对氢在钢中的扩散系数没有明显影响。

2. 塑性变形明显地影响氢扩散行为。随着应变增加,穿透时间显著延长,扩散系数明显降低,钢中氢含量提高。在单向拉伸情况下,促进氢聚集的推动力不是应力本身,而是应力所引起的塑性变形,塑性变形加强了钢对氢的捕集作用。由于变形的不均匀性可能提高局部地区的氢浓度,导致氢脆破裂。

3. 热处理制度对材料的渗氢性能有明显的影响。回火钢的氢扩散系数比未回火钢高。在同一介质条件下,对于同种钢,D值

(1) M.A.V. Devanathan,《Proc. Roy. Soc.》A270 (1960)90

(2) J. Mcbreen et al.,《J. Electrochem. Society》113, No. 11, 1218 (1966)

(3) 姚录安等,《氢在金属中的扩散—I》用化学方法测量氢在金属中的扩散》,武汉大学电化学研究室(1979)

(4) M.A.V. Devanathan et al.,《J. Electrochem. Soc.》111, No. 5, 619-623 (1964)

(5) 施雨湘,《钢焊接中氢行为的研究(II)——焊接结构钢氢渗透的电化学测定》,冶金部钢铁研究总院研究生毕业论文(1982)

(6) N. Boes et al.,《J. of the Less-common Metals》, 41 223-240 (1970)

内 容 摘 要

A B S T R A C T S

小幅度循环伏安法 (SACV) 研究 铁在盐酸中的腐蚀及缓蚀剂作用机理

杨 文 治 张 亚 利

本文介绍的SACV法是在 $E_{cor} \pm 30\text{mv}$ 范围内对腐蚀体系进行控制电势的(+)、(-)向线性单周扫描,扫描速率为60、6、0.6mv/s,用它研究铁在1N和10N HCl中以及加有0.001至1M甲醛时的腐蚀行为,所得I-V曲线一般都有“滞后环”。本文结合各体系的腐蚀机理,考虑了双层电容充电、扩散迟缓和表面过程迟缓等因素对滞后环的成因进行了分析,说明该法除能快速方便地测量腐速外,还能提供一定的真实腐蚀机理信息。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

A Study of Corrosion and Inhibition Mechanisms of Iron in HCl by the Small Amplitude Cyclic Voltametric (SACV) Method

Yang Wenzhi Zhang Yali

The SACV method described in this paper used forward and backward single potential sweeps of $E_{cor} \pm 30\text{mv}$ with scanning rates of 60, 6 and 0.6mv/s. It has been used to study the corrosion behavior of iron in 1N and 10N HCl with and without the addition of formaldehyde (0.001 — 1M). The I-V curves obtained usually exhibit hysterious loops, which can be explained by the condenser charging of double layer and the delay of diffusion and electrode surface process in relationship with the corrosion mechanisms of the studied systems. It has been shown that the method may be useful for quick and convenient monitoring of the corrosion rate as well as for giving information of the true corrosion mechanism.

NGI Vol.3 No.4 1983

外应力对氢在钢中扩散行为的影响

郭 庆 春 郭 大 年

本文用实验结果论述了外应力对含铜和不含铜的14MnMoNb和16Mn钢的氢扩散行为的影响。指出在弹性应变范围内,外应力对氢扩散系数没有明显的影响,塑性变形则明显地影响氢扩散行为。实验结果还表明,不同热处理的材料的渗氢性能有明显差异,回火钢的氢扩散系数比未回火钢的高。采用电解充氢和 H_2S 介质的化学充氢的结果基本相同。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

Effects of Outer Stress on Diffusion of H_2 in Steels

Guo Qingchun Guo Danian

In this paper effects of outer stress on diffusion of H_2 in 14MnMoNb and 16Mn steels with and without copper have been discussed according to experimental results. It has been pointed out that outer stress does not exhibit an obvious effect on diffusion coefficient of H_2 in the elastic strain range. On the other hand, diffusion of H_2 is obviously effected by the plastic deformation. It is also shown that materials heat-treated by unlike methods are clearly different in their permeability of H_2 . The diffusion coefficient of H_2 for the tempered steel is higher than that for the untempered steel. The results of electrolytical H_2 -charging are nearly the same as those of chemical H_2 -charging in H_2S environment.

NGI Vol.3 No.4 1983