

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.12.008

静、动态充氢对 1 000 MPa 级高强钢腐蚀及氢脆性能的影响

高心心¹, 刘雨², 梁晓明^{1*}, 曲震遵¹

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 潍坊 261500; 2. 青岛地铁运营有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要: 采用恒电位充氢条件下的电化学实验, 静、动态充氢后慢应变拉伸试验研究了 1 000 MPa 级高强钢在海水中的腐蚀及氢脆性能。结果表明: 电化学充氢后材料的自腐蚀电位负移, 腐蚀热力学倾向增大, 析氢电位略有正移, 析氢倾向增加。高强钢的静、动态充氢拉伸实验表明, 充氢后, 金属的断裂方式由韧性向解理和沿晶断裂方向转变, 氢脆性能增强; 静态充氢对材料导致的脆化和损伤程度要远高于动态, 相对于静态充氢时间的加长, 极化电位对材料氢脆性能的影响更明显。

关键词: 高强钢; 充氢; 腐蚀; 氢脆性能

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

The influence of static and dynamic hydrogen charging on the corrosion and hydrogen embrittlement properties of 1 000 MPa high-strength steel

Gao Xinxin¹, Liu Yu², Liang Xiaoming^{1*}, Qu Zhenzun¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Weifang 261500, China; 2. Qingdao Metro Operation Co., Ltd., Qingdao 266000, China)

Abstract: The corrosion and hydrogen embrittlement properties of 1 000 MPa high-strength steel in seawater were studied through electrochemical experiments under constant potential hydrogen charging conditions and slow strain tensile tests after static and dynamic hydrogen charging. The results show that after electrochemical hydrogenation, the self-corrosion potential of the material shifts negatively, the corrosion thermodynamic tendency is increased. The hydrogen evolution potential slightly shifts positively, and the hydrogen evolution tendency is increased. The static and dynamic hydrogen charging tensile tests of high-strength steel show that after hydrogen charging, the fracture mode of the metal changes from toughness to cleavage and intergranular fracture direction, and the hydrogen embrittlement performance is enhanced. The degree of embrittlement and damage caused by static hydrogenation is much higher than that caused by dynamic hydrogenation. Compared to the prolongation of static hydrogenation time, the effect of polarization potential on the hydrogen embrittlement performance of materials is more significant.

Keywords: high-strength steel; hydrogen charging; corrosion; hydrogen embrittlement performance

高强钢有着高强度、高硬度、优良的焊接性等优点, 在航海方向的应用日益广泛。但由于处于恶

劣的海洋腐蚀环境中, 材料的抗腐蚀性能还需进一步提高^[1-3], 而目前国内外对 1 000 MPa 级别的高强

收稿日期: 2024-04-08

修回日期: 2024-06-14

作者简介: 高心心(1990—), 女, 硕士, 实验师, 研究方向为材料的腐蚀与防护, email: 283922235@qq.com

通信作者: 梁晓明(1985—), 男, 硕士, 实验师, 研究方向为动力工程与工程热物理, email: 398386555@qq.com

钢在海洋腐蚀环境中的腐蚀性能研究还较少^[4-5]。高强钢内部容易富集氢原子，氢原子尺寸比普通金属原子尺寸小得多，原子氢可在金属结构中渗透、扩散、复合，导致金属材料产生微裂纹^[6-8]，直至严重的结构损伤，即氢腐蚀。对于氢原子在材料内部的传输和富集作用，目前有两种理论，一是氢原子进入金属后通过扩散的方式到达富集位置，而应力作用可以加速扩散^[9]；另一种理论则认为位错的陷阱可携带氢原子进入金属内部^[10-12]。

本文拟采用静态和动态充氢模拟两种理论，利

用阴极极化条件下电化学试验，静态和动态充氢后的慢应变拉伸(SSRT)实验，对比研究在不同充氢状态下，氢原子对1 000 MPa级别高强钢腐蚀及氢脆性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

试验所用基本材料为厚度20 mm的1 000 MPa级高强钢板材，主要化学成分见表1。

表 1 金属的主要化学成分组成

Tab.1 Main chemical composition of metals

元素	C	Si	Cr	Mn	Ni	P	Cu	Mo	Fe
质量分数/%	0.11	0.71	0.82	0.63	1.02	0.01	1.02	0.40	余

1.2 试样制备

电化学试验采用块状试样，尺寸约为10 mm×10 mm×15 mm，用砂纸将试样逐级研磨至1500#，极化曲线测试实验时控制工作面积为1 cm²。

慢应变拉伸试验所有试样为棒状，规格符合

GB/T228—2010标准，工作段尺寸为Φ5 mm×50 mm，具体尺寸图见图1，表面光洁度控制在Ra为0.8，非工作部分用704硅胶密封。工作段的部分需要采用砂纸打磨至1500#，并用无水乙醇清洗后烘干。

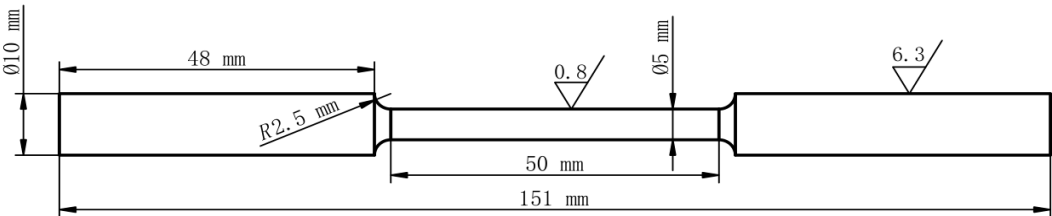


图 1 拉伸试样的外形图

Fig.1 Shapes of tensile specimen

1.3 试验方法

电化学试验设备为PARSTAT-2273电化学工作站，测试采用的参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为铂铌线。测试时，先用电化学工作站对试样分别施加-800、-900、-950、-1 000和-1 050 mV vs. SCE的电位进行充氢，使产生的氢原子向钢材内部扩散，充氢达到饱和后立即进行极化曲线测试。极化曲线测试的扫描速率20 mV/min，电位区间在-650~200 mV vs. E_{corr}。

慢应变速率拉伸试验(SSRT)，试验设备为电子万能试验机(CMT5205/5305)，拉伸速率采用0.005 mm/min，试验在天然海水介质中进行，空气介质作为参照对比。动态充氢实验需对试样施加恒电位进行拉伸，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铅板，极化电位采用-800、-900和-1 000 mV

vs. SCE。拉伸结束后需将试样从距断口约2.5 mm处切下，用XL-30扫描电镜进行微观断口组织形貌观察。静态充氢实验需先在恒电位下对试样进行电化学充氢，充氢电位选择-800、-900和-1 000 mV vs. SCE，每个电位下充氢时间又分为1周、2周、3周。充氢结束后将试样取出，清洗表面覆盖物并干燥，然后立即进行拉伸，拉伸时需对材料施加相同的极化电位，防止已经扩散到金属内部的氢原子逸出。

2 结果与分析

2.1 充氢条件下的氢渗透行为分析

图2为高强钢在海水中的动电位极化曲线测试，由极化曲线拟合后，可得到不同充氢电位下试样的自腐蚀电位和析氢电位(表2)。由图2可知，充氢前，高强钢的自腐蚀电位为-667 mV，析氢电

位为-938 mV; 试样在不同电位下充氢后, 高强钢的阴极极化曲线发生轻微的改变, 除了-1 050 mV 电位下充氢的数据异常外, 其余极化曲线中仍出现2个拐点, 充氢后材料的自腐蚀电位负移, 表明钢发生腐蚀的热力学倾向增大^[13-14], 析氢电位略有正移, 表明析氢倾向增加, 但电位间总体变化幅度较小^[15]。另外, 由数据可知, 随着充氢电位的负移, 高强钢的自腐蚀电位越负, 氢的存在一定程度上增加了试样的腐蚀敏感性。

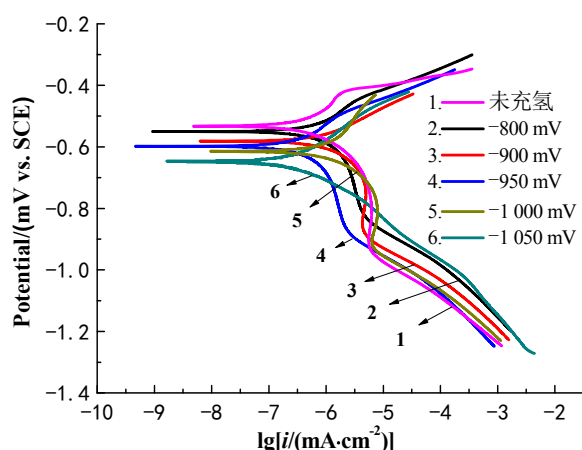


图2 不同充氢电位下高强钢的动电位极化曲线

Fig.2 Dynamic polarization curves of high-strength steel under different hydrogen charging potentials

表2 不同充氢电位下高强钢的自腐蚀电位和析氢电位

Tab.2 Self corrosion potential and hydrogen evolution potential of high-strength steel under different hydrogen charging potentials

充氢电位/mV	自腐蚀电位/mV	析氢电位/mV
未充氢	-667	-938
-800	-669	-833
-900	-684	-872
-950	-691	-861
-1 000	-722	-909
-1 050	-748	-901

电化学充氢实验过程中, 氢原子发生扩散进入金属的晶界部分, 慢慢扩散到金属的晶格内部, 尤其进入金属的缺陷位置和间隙部分来改变金属键之间的长度。据研究, 氢原子的活性会增加金属原子间的运动活性, 从而使金属的腐蚀倾向加剧^[16-17]。

2.2 静、动态充氢对氢脆敏感性的影响

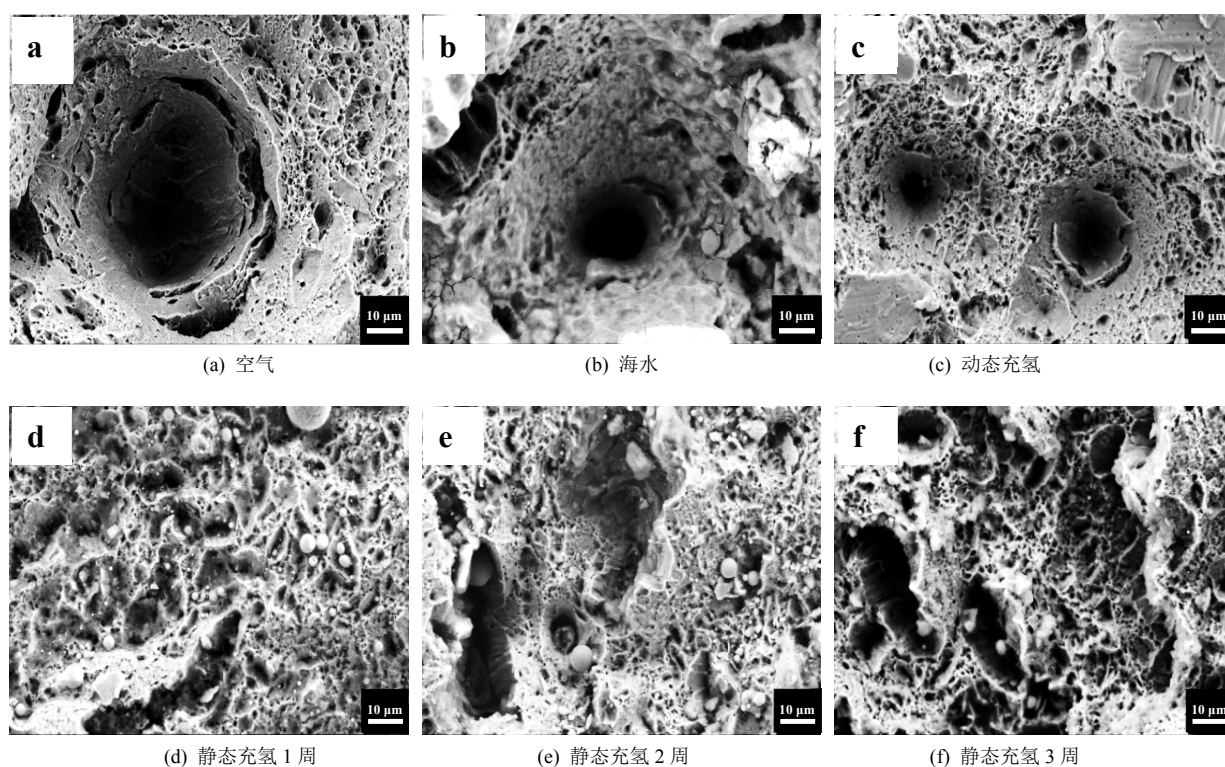
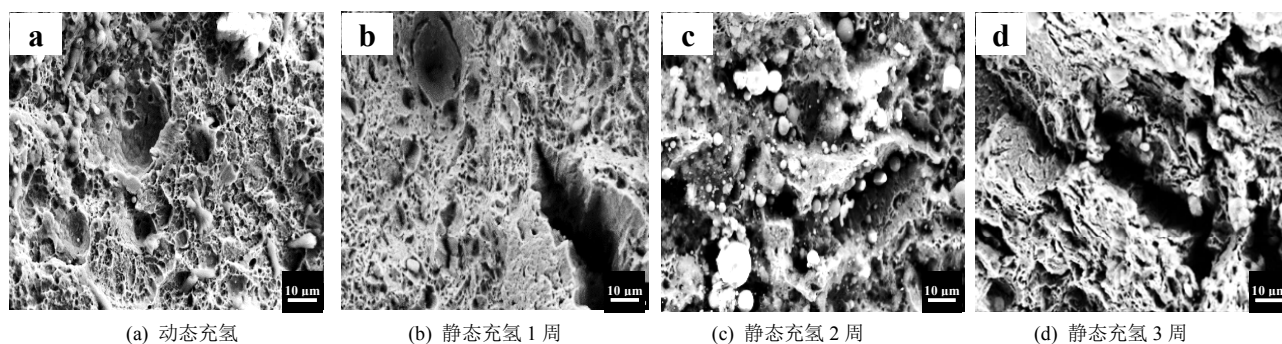
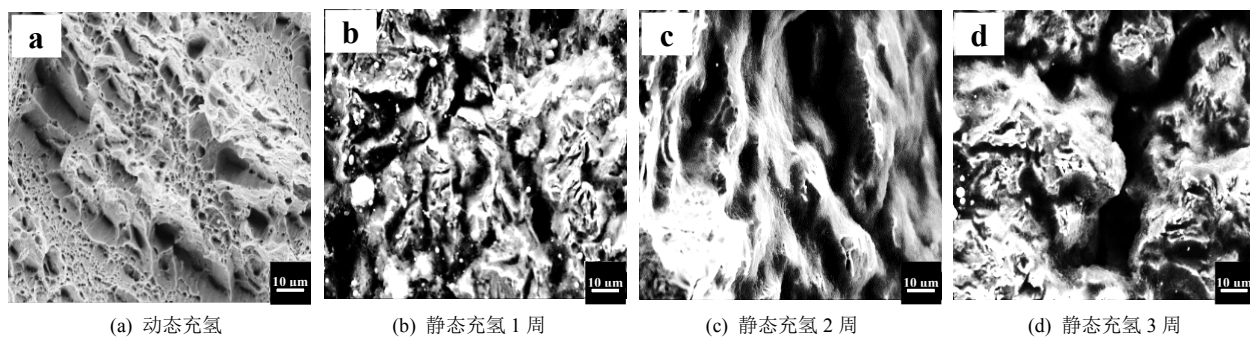
高强钢充氢前后的断口的微观形貌如图所示,

可以看出, 在空气和海水未施加电位状态下进行拉伸时, 材料的纤维区出现大面积韧窝, 具有明显的韧性断裂特征(图3(a)和图3(b))。当施加电位为-800 mV进行动态充氢拉伸时, 断口处纤维区韧窝组织数量增多、形状变小且深度变浅(图3(c)), 这是因为金属氢原子的富集使空洞形核能力减弱。静态充氢1周后拉伸的试样, 断口表面有部分韧窝, 韧性断裂特征减弱, 且随着静态充氢时间的增加, 断口处的韧窝面积逐渐减少, 韧窝的形状也略有变浅变小, 有小面积的河流花样出现, 当充氢时间为3周时, 组织中河流花样的面积增加, 并有部分撕裂痕产生, 材料开始发生脆性断裂。可见, 动态和静态充氢都会使材料的塑性降低、脆性增加, 且静态充氢对材料导致的脆化和损伤程度要远高于动态, 且随着静态充氢时间的加长, 损伤相对更严重(图3(d)至图3(f))。

当施加电位为-900 mV时, 动态充氢略微有些韧窝, 但相对于-800 mV明显减少; 静态充氢断口韧窝面积少并且不明显, 出现大面积河流花样特征, 随着预先充氢时间的增加, 材料内部出现大量不连续的撕裂棱, 为准解理断裂方式, 且表现为脆性断裂特征(图4(a)至图4(d))。

当施加电位为-1 000 mV时, 动态充氢韧窝已消失不见, 韧性断裂特征消失, 静态充氢1周后, 材料边缘出现若干细小的撕裂纹, 充氢2周后, 表面开始出现大面积裂缝; 直到充氢3周后, 材料表面出现岩石类形状花样, 晶粒立体感较明显, 能看到明显的沿晶断口, 开始进行沿晶断裂(图5(a)至图5(d))。

当金属在一定电位下预先进行静态充氢时, 氢原子会受应力诱导, 逐渐扩散至高应力区, 会与金属内的位错等氢陷阱发生反应, 也会在晶格间隙中分布。然而预先充氢进入金属内的氢原子主要分布在金属表面, 在拉伸时, 位错会携带氢原子渗透到金属内部, 促进金属内的位错等发生运动, 使试样出现塑性变形、微裂纹等, 最终导致试样发生断裂, 塑性下降, 且金属内部氢原子越多, 在材料中的聚集越快, 这种现象就越显著^[18]。而在动态充氢时, 材料会受到位错迁移和应力驱动的双重作用; 内部富集的氢原子会增加位错的增殖和运动, 同时位错会引起局部应力产生, 从而引起微裂纹形核, 达到临界断裂状态, 但相对来说因为时间原因金属内部氢原子相对较少, 从而氢脆现象较预先充氢后的拉伸试样弱一些^[19-20]。

图 3 高强钢充氢前后的断口形貌 (-800 mV)Fig.3 Fracture morphology of high-strength steel before and after hydrogen charging (-800 mV)图 4 高强钢充氢前后的断口形貌 (-900 mV)Fig.4 Fracture morphology of high-strength steel before and after hydrogen charging (-900 mV)图 5 高强钢充氢前后的断口形貌 ($-1\ 000\text{ mV}$)Fig.5 Fracture morphology of high-strength steel before and after hydrogen charging ($-1\ 000\text{ mV}$)

3 结 论

(1) 充氢后材料的自腐蚀电位负移, 腐蚀热力学倾向增大, 析氢电位略有正移, 析氢倾向增加; 且随着充氢电位的负移, 高强钢的自腐蚀电位变负, 钢的腐蚀敏感性增加。

(2) 高强钢的动、静态充氢拉伸实验表明, 随着极化电位的负移和静态充氢时间的增加, 断裂方式由韧性向解理和沿晶断裂方向转变, 可见材料的韧性逐渐降低、氢脆敏感性逐渐增强; 静态充氢对材料导致的脆化和损伤程度要远高于动态, 相对于静态充氢时间的加长, 极化电位对材料氢脆性能的影响更明显。

参考文献

- [1] 曹歆昕, 余剑, 贾方舟, 等. 2219 铝合金在 N_2O_4 溶液中的耐蚀性能[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(6): 33-38.
- [2] 刘蒙. 船用 5083 和 5059 铝合金板材耐腐蚀性能对比研究[J]. 舰船科学技术, 2021, 43(13): 1-4.
- [3] 高睿, 包平, 徐亮, 等. 硅酸盐钝化对化工管道用钢耐蚀性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(5): 13-20.
- [4] 孙永伟, 陈继志, 刘军. 1000MPa 级 0Cr16Ni5Mo 钢的氢脆敏感性研究[J]. 金属学报, 2015, 51(11): 1315-1324.
- [5] 高心心, 郭建章, 张海兵. 1000MPa 级高强度钢焊接件的氢脆敏感性研究[J]. 材料导报, 2017, 31(6): 93-97, 104.
- [6] Batt C, Robinson M J. Cathodic protection requirements for high strength steel in sea water assessed by potentiostatic weight loss measurements[J]. British Corrosion Journal, 2013, 37(1): 31-36.
- [7] Cheng Y F. Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(9): 1269-1276.
- [8] 田野, 王毛球, 李金许, 等. 1500 MPa 级 40CrNi3MoV 钢的氢脆敏感性[J]. 金属学报, 2008, 44(4): 403-408.
- [9] Rong W. Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel[J]. Corrosion Science, 2009, 51(12): 2803-2810.
- [10] Maier H J, Popp W, Kaesche H. Effects of hydrogen on ductile fracture of a spheroidized low alloy steel[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 191(1): 17-26.
- [11] 赵荣, 陈业新. 氢在 Q960 纯净钢中的扩散[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2013, 19(1): 61-66.
- [12] 范瑛, 谭云, 丰杰, 等. 内部氢对 21-6-9 奥氏体不锈钢性能影响研究[J]. 材料导报, 2014, 28(24): 479-482.
- [13] 张体明, 赵卫民, 郭望, 等. 阴极保护下 X65 钢在模拟海水中的氢脆敏感性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 315-320.
- [14] 刘斌, 李旭, 陈东旭, 等. 电化学充氢对 GPa 钢腐蚀性能的影响[J]. 辽宁科技大学学报, 2022, 45(5): 334-338.
- [15] 仇文杰, 李国敏, 熊海燕, 等. 氢在钢管壁内的扩散及氢腐蚀实验研究[J]. 力学与实践, 2022, 44(4): 776-785.
- [16] 赵小宇, 黄峰, 甘丽君, 等. MS X70 酸性环境用管线钢焊接接头氢致开裂敏感性及氢捕获效率研究[J]. 金属学报, 2017, 53(12): 1579-1587.
- [17] 高心心, 郭建章, 潘大伟, 等. 900MPa 级高强度钢气焊焊接接头的组织与性能[J]. 金属热处理, 2017, 42(6): 33-37.
- [18] Hadam U, Zakroczymski T. Absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(5): 2449-2459.
- [19] Kim S J, Okido M, Moon K M. An electrochemical study of cathodic protection of steel used for marine structures[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2003, 20(3): 560-565.
- [20] 蒋玫, 包旭, 蒋志卿, 等. 电化学充氢在管线钢抗氢脆研究中的进展[J]. 西部特种设备, 2023, 6(3): 9-16.