中 国 科 学
1991 年 11 月　　A 辑　　第 11 期

氢、应力和介质三者对奥氏体不锈钢的协同作用*

乔利杰　缪辉俊　褚武扬　肖纪美　郭培新
（北京科技大学材料物理系，北京 100083）

摘　要

本文研究了氢、应力和介质三者对奥氏体不锈钢的协同作用。从实验上证实了氢对材料的腐蚀有加速作用，在和应力的协同作用下，腐蚀速度可进一步增加；在应力腐蚀比较敏感的体系中，含氢样品比不含氢样品的断裂时间缩短一个数量级，应力腐蚀开裂规一化门槛值下降 20%。在理论上对实验结果进行了分析和数学推导，得出了相应的数学表达式。

关键词：奥氏体不锈钢，应力腐蚀，氢致开裂，阳极溶解，协同作用

应力、化学介质和氢这三个因素都可以和材料发生作用，它们既可以单独、也可以同时对材料起作用。它们单独起作用时，将会分别产生机械断裂、腐蚀和氢损伤等；应力和化学介质、应力和氢两个因素对材料的协同作用会分别产生应力腐蚀和氢脆。对各类材料的应力腐蚀和氢脆已进行了大量研究，特别是不锈钢的这两类破坏现象更是多年来的热门研究课题，但应力、腐蚀、氢三者协同效应的研究目前基本上还是一个空白。最近，氢与化学介质协同作用的研究表明[1-4]，无论是电解充氢还是气相充氢，奥氏体不锈钢的腐蚀速度都有所增加[1-3]，进一步的研究结果表明，这种增加的原因之一是氢降低了奥氏体不锈钢钝化膜的稳定性。在钝化膜不稳定的电位区（如活化区和过钝化区），氢对腐蚀速度的促进作用尤其明显，而应力腐蚀的敏感区也恰恰是在这些电位区，而在实际应力腐蚀体系中，析氢反应又总是存在的，所以很有必要研究氢对应力腐蚀开裂敏感性的影响，即应力、化学介质、氢三者对材料的协同作用。

一、实 验 方 法

实验用钢为 310 奥氏体不锈钢，成分（wt，%）为23.63 Cr，20.43Ni，2.04Mn，1.45Si 和 0.06C，余量为 Fe。轧制成 0.5mm 厚的薄带，加工成光滑和单边缺口两种拉伸试样，然后在真空中 1050℃ 保温 30min，空冷。充氢介质为 $NaHSO_4$，$KHSO_4$ 和 Na_2SO_4 的混合熔盐，比例为 43:47:10；充氢温度为 280℃，电解充氢 25h，以保证试样内的氢分布均匀，避免因氢浓度梯度而引起内应力。

本文 1989 年 12 月 16 日收到，1990 年 3 月 15 收到修改稿。
* 国家自然科学基金资助项目。

为了较全面地研究应力、腐蚀、氢三者的协同作用，选择了奥氏体不锈钢对应力腐蚀开裂敏感和不敏感的两类介质，分别研究三者的相互作用.

第一类介质为 310 奥氏体不锈钢应力腐蚀开裂不敏感的1N H_2SO_4 + 0.1N HCl 溶液，在该介质中，主要研究应力和氢对阳极溶解速度的影响. 将试样磨至 800 号水砂纸，充氢后用去离子水冲洗干净，丙酮去油后放入腐蚀溶液中，在 1V(SCE) 的电位下进行实验. 为准确地研究腐蚀速度的变化，避免氢、氧等其它非样品元素氧化电流对表观电流的影响，故用等离子发射光谱仪测量溶液中 Fe,Cr,Ni 离子浓度的变化，这样就可排除氢及其它元素的氧化电流的影响，以获得试样的真实腐蚀速度.

表 1　测量腐蚀速度的实验条件

情　况	(1)	(2)	(3)	(4)
充　氢	否	是	否	是
拉　伸	否	否	是	是

该部分实验，如表 1 所示的四种情况来研究腐蚀速度的变化，从而可通过比较不同条件下的腐蚀速度来澄清应力、腐蚀和氢这三者的协同作用情况.

第二类介质为 310 不锈钢应力腐蚀很敏感的 42% $MgCl_2$ 沸腾溶液 (143℃). 在这种介质中主要研究氢对应力腐蚀开裂敏感性(应力腐蚀开裂门槛值 σ_{scc} 和裂纹扩展速度)以及断口形貌的影响.

二、实 验 结 果

1. 充氢和拉伸对腐蚀速度的协同作用

(1) 氢对极化曲线的影响(腐蚀速度的表观变化)

首先测量了氢对极化曲线的影响，以便选取合适的电位区来研究三者的协同作用. 用动态电位法 (20mV/min) 测量极化曲线，不同充氢情况的极化曲线如图 1 所示. 由图 1 可以看出，氢对 310 奥氏体不锈钢极化曲线的影响和 304 奥氏体不锈钢相同[4]，即在活化区和过钝化区，充氢试样比不充氢试样的阳极溶解电流明显增大，活化电位区变宽，Flade 电位 E_F 向正方向移动，而过钝化电位 E_{TP} 向负方向移动，这就使钝化区范围缩小，也就是说，试样中的氢降低了钝化膜的稳定性. 砂纸打磨和充氢后，用 DMAX/RB X-ray 衍射仪未观察到有相变产生. 由于没有相变，这不可能是第二相易于溶解造成的结果，但似有可能是试样中逸出的氢被氧化造成的. 进一步实验发现，充氢后的试样放置在硅油中收集样品的放氢量，放置 24h，未见有氢气析出，这与其它工作结果相一致[5,6]，这说明阳极溶解电流的增大主要是氢对金属溶解速度的促进作用造成的，即氢与化学介质发生了协同作用. 下面将直接测量溶液中离子浓度的变化来进一步证明上述作用.

(2) 氢和拉伸对真实溶解速度的协同作用

由图 1 中的极化曲线可看出，氢对腐蚀速度的促进作用在活化——钝化转变区和过钝化区比较明显，由于临界致钝电位随氢浓度高低有所变化，所对应的电流变化反映氢的作用不太准确，故在研究应力-氢-化学介质三者协同作用的实验电位选在过钝化 区，即 E = 1.0V

(SCE). 在该部分实验中,形变速度为 4.74×10^{-5}mm/s. 充氢电流密度为 40mA/cm², 预充氢时间为 25h, 分别研究了不同条件下的腐蚀速度.

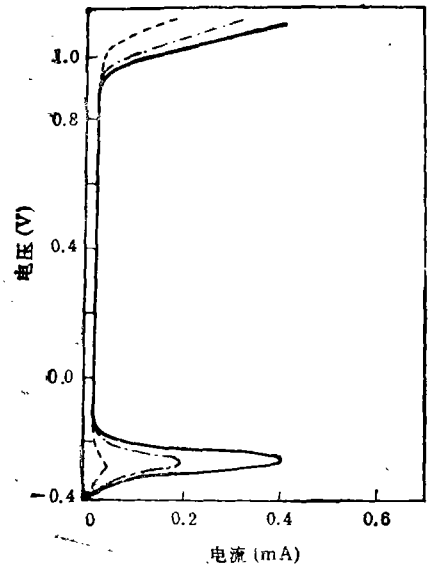


图 1 熔盐(280℃)充氢对 310 奥氏体不锈钢极化曲线的影响

(…表示未充氢,一·一表示充氢电流密度 20mA/cm²,
—表示充氢电流密度 40mA/cm²)

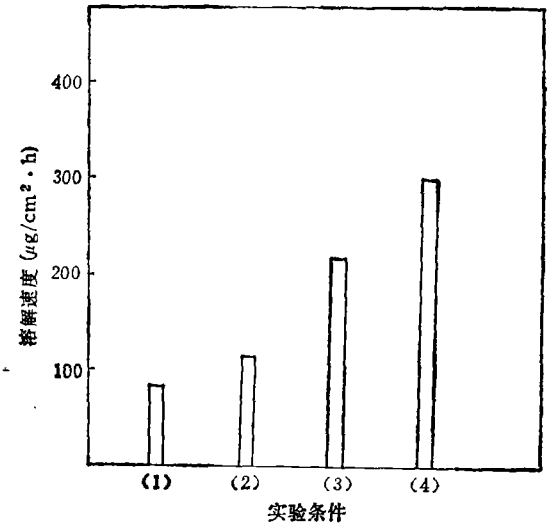


图 2 充氢和拉伸对阳极溶解速度的协同作用

实验结果如图 2 所示. 图中数据为三个试样的平均值, 该实验中等离子光谱仪的最大测量误差 1.5%. 由条件(1)(不拉伸,不充氢)和条件(2)(不拉伸,充氢)的结果对比可知,对于无相变的 310 奥氏体不锈钢,在过钝化区,氢也能促进阳极溶解速度;在拉伸情况(3)下, 由于表面膜不断受到破坏,以及位错密度增加和金属原子受到应力作用而易于溶解,使腐蚀速度大大增加;试样充氢后拉伸(4),腐蚀速度进一步增加, 但并不是充氢作用和拉伸作用的简单迭加,即不是应力-腐蚀和氢-腐蚀两个协同作用的算术和,而是应力-氢-腐蚀三者的协同作用. 这可由它们的增量看出. 如果(4)仅仅是应力-腐蚀和氢-腐蚀协同效应的算术和,则(4)与(3)之间的增量应等于(2)与(1)之间的增量,由图中可看出,前者比后者大得多, 这可能是由于拉伸使试样露出更多的表面,氢的促进作用可以更充分地表现出来. 由上述结果看出,氢并不仅仅使奥氏体不锈钢表面膜的稳定性下降而导致腐蚀速度增大, 同时对无膜的裸露基体也有加速溶解的作用.

2. 氢对应力腐蚀开裂敏感性的影响

(1) 在 $MgCl_2$ 溶液(143℃)中氢的影响

前面的工作表明,氢可以加速 310 奥氏体不锈钢的腐蚀速度,并降低其钝化能力, 而应力腐蚀开裂敏感性与钝化能力密切相关, 为进一步弄清它们的协同作用, 将试样在 280℃ 充氢(40mA/cm²)25h,充氢后的试样在空气中的断裂载荷与未充氢试样相同,空气中加载 $\sigma/\sigma_c<1$ 时不发生滞后开裂,这与文献[5,6]中报道的结果相同. 充氢和不充氢的试样在不同载荷下进

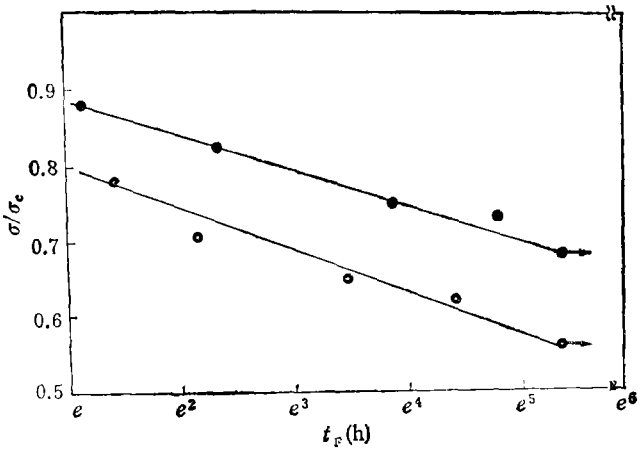


图 3　在 42% $MgCl_2$ 溶液中氢和应力对应力腐蚀开裂敏感性的协同作用
（●——未充氢，○——充氢）

行应力腐蚀实验，在 42% $MgCl_2$ 沸腾溶液(143℃)中的结果如图 3 所示. 图 3 中给出了断裂时间随规一化应力 σ/σ_c 的变化. 在对数坐标系中它们之间呈直线关系，可将其写成如下通式:

$$t_F = t_0\exp(A\sigma/\sigma_c), \tag{1}$$

式中 A 和 t_0 是随试验温度、试验介质、材料性质而变化的常数；t_0 是时间常数，而 A 是直线的斜率，不同的 A 值可能意味着不同的开裂机理；σ 和 σ_c 分别为试样所受的应力和断裂应力.

由图 3 求出充氢与不充氢试样的 A 和 t_0 值分别为:

$A_H = -18.5$, $A_0 = -21.1$, $t_{H0} = 6.20 \times 10^6$h, $t_0 = 3.45 \times 10^8$h.

将它们代入(1)式则有

$$t_{HF} = 6.20 \times 10^6\exp(-18.5\sigma/\sigma_c), \tag{2}$$

$$t_F = 3.45 \times 10^8\exp(-21.1\sigma/\sigma_c). \tag{3}$$

由(2)和(3)式可看出，充氢与不充氢试样的 A 值有下降趋势，这可能是应力下降时，断裂时间延长，使氢有更多的时间富集从而作用就更明显，故在低载荷时 t_{HF} 与 t_F 差别更大，在门槛值处 t_F 为 t_{HF} 的 11 倍；应力腐蚀断裂的时间常数相差约两个数量级，这说明氢进入试样后大大地促进了断裂过程，即氢的加入强化了应力与腐蚀之间的协同作用，使应力-氢-腐蚀三者之间的协同作用大大地高于应力与腐蚀两者之间的协同作用. 断口均为解理断口，没有发生变化，也就是说氢可能并没有改变应力腐蚀开裂的类型，只是起到了加速阳极溶解的作用. 氢降低钝化膜的稳定性可以缩短裂纹形核孕育期，氢加速阳极溶解可以缩短裂纹的扩展期，总的效果是大大地缩短了断裂时间 t_F.

(2) 在 H_2SO_4 溶液(室温)中氢的影响

作为不同应力腐蚀开裂体系的比较，也研究了氢对 310 奥氏体不锈钢在 5N H_2SO_4+1N HCl溶液(室温)中应力腐蚀开裂敏感性的影响，结果如图 4 所示. 经过数据拟合，得到如

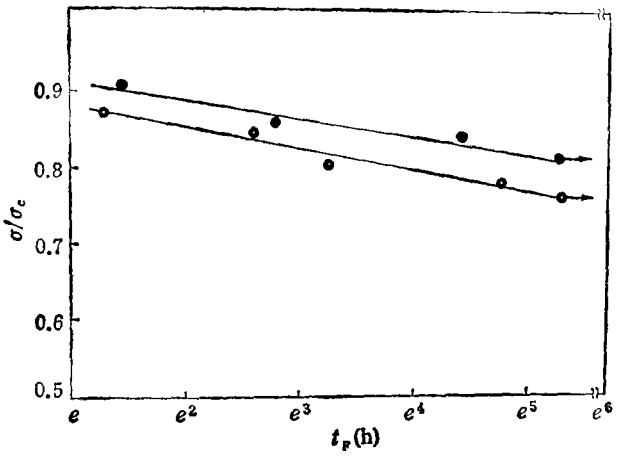


图 4 在 5N H_2SO_4 + 1N HCl 溶液中氢和应力对应力腐蚀开裂敏感性的协同作用
(●——未充氢, ○——充氢)

下关系式:

$$t_{HF} = 3.68 \times 10^{13}\exp(-34.3\sigma/\sigma_c), \quad (4)$$

$$t_F = 6.12 \times 10^{15}\exp(-38.7\sigma/\sigma_c). \quad (5)$$

由(4)和(5)式可知,氢对 310 奥氏体不锈钢在 5N H_2SO_4 + 1N HCl 溶液中应力腐蚀开裂敏感性的影响比在 42% $MgCl_2$ 沸腾溶液中更为明显,时间常数变化 165 倍之多,这是氢的富集系数 $\alpha = \exp(\sigma_h/RT)$[14], 在低温时氢富集度更高的缘故,另外断裂时间相同时, H_2SO_4 溶液中的载荷比在 $MgCl_2$ 溶液中大得多,这也使氢富集得较多,故时间常数变化就更明显. 比较这两种溶液中的应力腐蚀开裂情况可以看出,尽管在 H_2SO_4 溶液中的时间常数变化较大,但在实验应力范围内, 在应力腐蚀开裂比较敏感的 42% $MgCl_2$ 溶液中, 氢的作用也较明显, 即在应力-腐蚀协同作用愈敏感的体系中,应力-氢-腐蚀三者的协同作用也愈明显. σ/σ_c = 0.8 时, 在42% $MgCl_2$ 沸腾溶液中,有氢时断裂时间比无氢时快 7 倍,而在 5N H_2SO_4 + 1NHCl 溶液中断裂时间快 5 倍;在规定截止时间内氢使前者开裂门槛值下降 20%, 后者下降 6%.

三、结 果 讨 论

由充氢与不充氢试样的极化曲线、溶液中离子浓度的对比研究可以清楚地看到,氢降低了钝化膜的稳定性,并加速了阳极溶解的速度. 加快溶解速度有两种可能性. 一是基体不变,由于表面性质发生变化而使溶解速度增加;二是表面性质变化的同时,基体也变得易于溶解, 二者都使溶解速度增加. 实验表明,氢即可以降低钝化膜的稳定性,从而影响奥氏体不锈钢的耐蚀性,增大 Fe,Cr,Ni 的溶解速度,同时氢对金属基体也有加速溶解的作用. 下面就氢、应力、化学介质对无膜金属溶解速度的协同作用进行进一步的讨论.

在无应力作用时,氢对材料电化学性能的作用早已进行过研究.40 和 50 年代的研究结果指出,在相同的 Fe-Cr 合金中,含氢比不含氢合金的电极电位要低,最多可达几百毫伏, 试样含氢后,钝化所需要的铬含量增加了[7,8]. 这些结果都表明,氢降低了钝化膜的稳定性, 这可能

是由于氢增加了材料的不均匀性造成的，充氢后晶界更容易遭受腐蚀就是一个例证。在奥氏体不锈钢中的氢绝大多数与各种缺陷复合在一起，使这些缺陷在溶解过程中成为活性点，并对邻近的电化学特性产生影响。

在应力作用下，氢的作用就更加明显。许多实验和理论都证明，氢进入材料晶格后，使晶格膨胀，原子间的键合力下降，从而使其活性增大，更易于腐蚀[9]。在应力和氢的协同作用下，这种效应会更加明显[10,11]。下面对这种效应进行计算。

根据热力学和电化学理论，在等温等压条件下，金属材料在溶液中某一过程的电极电位变化与自由能变化存在如下关系[12]：

$$E = -\Delta G/nF,$$

式中 n 为电化学反应过程中金属原子的电子转移数，F 为 Faraday 常数。

电流密度变化为：

$$i = i_0\exp(nFE/\mathrm{RT}) = i_0\exp(-\Delta G/\mathrm{RT}). \tag{6}$$

在等温等压条件下

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V. \tag{7}$$

(7)式中右边第一项为内能的变化，第二项为试样充氢后引起的熵变，第三项为氢和应力的交互作用项，即充氢后体积变化时外力对体系所做的功，下面分别讨论这三项的大小。

由于试样内氢含量比较少，一般在 1%(原子比)的范围内，在理论和实验上都已经证明，在无应力作用的情况下，因充氢引起的内能变化是很小的，约在 10^{-5} 数量级[1]，故可忽略不计。对于因充氢引起的熵变，可由计算间隙固溶体熵变的公式进行计算[13]，即

$$\Delta S = -3R\left[C\ln C + (1-C)\ln(1-C) + C\ln\frac{KT}{h\nu}\right], \tag{8}$$

式中 R 为气体普适常数，C 是试样中的氢浓度。如果以 $C=1\%$(原子比)代入(8)式进行计算，则

$$\Delta S = 0.22R. \tag{9}$$

对于含氢试样在受力过程中，外力将对其做功 W_{H}。无氢时每摩尔物质其值可表达为：

$$w = M\sigma^2/2\rho Y, \tag{10}$$

式中 M 为摩尔量，ρ 为物质密度，Y 为弹性模量。

氢被引入试样中，导致晶格膨胀，试样体积发生了变化，在单向受力时，外力对其做的功为：

$$W_H = PAdl/dn_{\mathrm{H}},$$

式中 P 为试样所受压力，A，l 分别为试样的截面积和长度，n_{H} 为氢在试样中的摩尔数，而 $dl/dn_{\mathrm{H}} = 1V_{\mathrm{H}}/(3V) = V_{\mathrm{H}}/(3A)$，式中 V_{H} 为氢的偏摩尔体积。所以在外力作用下，因氢进入导致晶格膨胀而做的功为：

$$W_{\mathrm{H}} = PV_{\mathrm{H}}/3,$$

对于存在三向应力的体系，上式相应变为：

$$W_{\mathrm{H}} = (P_x + P_y + P_z)V_{\mathrm{H}}/3 = -\sigma_h V_{\mathrm{H}}, \tag{11}$$

$\sigma_h = -(P_x + P_y + P_z)/3$，即三向应力。

将 w，W_{H}，ΔS 代入(6)式，则试样在受力和含氢后的电流密度变化为：

1) 张统一，北京科技大学博士论文，1985.

$$i = i_0\exp(-\Delta G/RT) = i_0\exp[0.22 - (10^{-5} - M\sigma_h^2/2\rho Y - \sigma_h V_H)/RT).$$

从上式中可以看出，熵和内能变化的贡献很小，故可忽略不计，则应力和氢对腐蚀电流密度的协同作用可简化为：

$$i = i_{H0}\exp[(M\sigma_h^2/2\rho Y + \sigma_h V_H)/RT], \tag{12}$$

式中 i_{H0} 为含氢试样不受力时的腐蚀电流密度，i 为受应力后的腐蚀电流密度. 第一项是无氢时应力对电流密度的影响，第二项是有氢时应力对电流密度的影响.

对于第一项有人根据形变材料在弹性极限时所储藏的弹性能进行了计算[14]. 就 Fe 而言，在弹性极限时储藏的弹性能可达 21J/g，相应的弹性应力为 2153MPa，由此引起的电位变化为 6mV，在 420K 的温度下引起电流密度增大 40%. 在相同的应力和温度下，氢与应力的协同作用所引起的电流变化则高得多，用(12)式中第二项进行计算，结果示于图 5 中. 由图

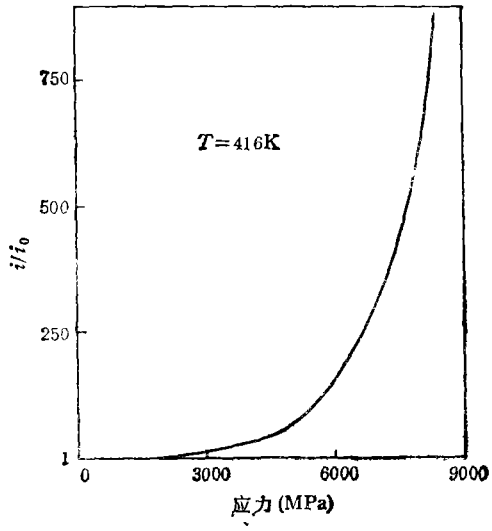


图 5 氢和应力对阳极溶解电流密度的协同作用

中可以看出，当应力达到弹性极限时，引起的电流密度变化可达 285 倍，而无氢时的电流密度变化不足两倍. 由第二项与第一项的比值 ($\propto 1/\sigma_h$) 可以看出，应力低时，第二项相对明显，这反映在实验数据中即表现为含氢试样 $\sigma \sim t_F$ 曲线中的斜率增大. 从(12)式还可以看出，温度降低，会导致氢的作用更明显，故室温时氢对时间常数的影响 (165.8 倍)比高温 (143℃, 55.6 倍)时要大. (12)式很好地解释了氢、应力大小和温度对断裂时间及断裂规律的影响.

根据上述理论和计算，很容易解释氢对应力腐蚀敏感性的影响以及一些用目前理论难以解释的实验现象. 在应力作用下，受应力诱导扩散，氢向裂纹尖端区富集，位错在运动过程中也携带氢运动，在发生位错反应或受阻于其它缺陷时，氢将在这些位置上堆积. 这些氢使钝化膜稳定性下降，可导致孕育期缩短；对阳极溶解的加速作用，可使扩展期缩短. 在氢和应力的共同作用下，就使应力腐蚀敏感性大大增加. 由于氢与张应力的相互作用最强，因而在最大正应力处富集的氢也就最多，这些位置对应力腐蚀也就最敏感，这就解释了用滑移-溶解模型难以解释的为什么应力腐蚀裂纹只在最大正应力面位置形核，并在最大正应力面上扩展，而最大剪应力位置和最大剪应力面上并不发生应力腐蚀开裂的现象[15,16].

四、结　论

根据以上结果和讨论，可以清楚地看出：在应力腐蚀敏感和不敏感的体系中，应力、氢和腐蚀三者都存在着某种协同作用。在不发生应力腐蚀开裂的体系中，这种协同作用使腐蚀速度增加，在发生应力腐蚀开裂的体系中，这种协同作用使断裂更易于发生。综合上述结果，可获得如下几个结论：

1. 氢、应力与化学介质协同作用都使材料的腐蚀速度增大，三者同时发生协同作用，可使腐蚀速度进一步增加。

2. 含氢试样与不含氢试样相比，应力腐蚀临界应力下降，裂纹扩展速度增加，应力愈低，氢的作用愈明显。在 42% $MgCl_2$ 沸腾溶液中，临界应力下降 20%，时间常数 $t_0/t_{H0} = 55.6$，在 5N H_2SO_4 + 1N HCl 溶液中，临界应力下降 6%，时间常数变化 165.8 倍；在门槛值附近，裂纹扩展速度前者增大 10 倍，后者增大 5 倍。

参　考　文　献

[1] Says, A. A. et al., *Corrosion*, **30**(1974), 47.
[2] 赵克清等，中国腐蚀与防护学报，**1**(1980)，179.
[3] Hasegawa, M. & Osawa, M., *Corrosion*, **39**(1983), 115.
[4] 乔利杰等，中国腐蚀与防护学报，**8**(1988)，148.
[5] Sigh, S. & Altstetter, A., *Metall. Trans. A*, **13A**(1982), 1799.
[6] Li, Y. Y. et al., *S-V Proceedings of fifth International Conference* (Eds. Yan, M. G. et al.), Beijing China, 1987, 907.
[7] Uhlig, H. H., *Corrosion Handbook*, 1948, 27.
[8] Patrick, J. & Thompson, A. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**(1953), 1184.
[9] Tomlison, L. et al., *Corros. Sci.*, **21**(1981), 369.
[10] Yang, L. et al., *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, New York, 1959, 29.
[11] Windfeldt, A., *Electrochem. Acta*, **9**(1964), 1257.
[12] 吴荫顺译，金属腐蚀，化学工业出版社，1984，30.
[13] 萧纪美著，合金能量学，上海科技出版社，1985，174.
[14] Rhodin, T. N. et al., *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, New York, 1959, **13**.
[15] Qiao, L. J., *Corrosion*, **43**(1987), 479.
[16] 乔利杰等，中国腐蚀与防护学报，**6**(1986)，273.