

应力作用下系泊链钢中氢的扩散行为

张晓琰, 程晓英, 温群锋, 吴雨昊

(上海大学材料研究所, 上海 200072)

摘要: 采用电化学充氢方法与恒应力拉伸装置相结合, 研究了不同应力水平下系泊链钢中氢的扩散行为。结果表明: 无应力条件下对试样进行充氢时, 阳极电流密度到达最大值后保持稳定; 在应力作用下试样发生变形, 阳极电流密度呈不同的变化趋势。与无应力条件相比, 在弹性应力作用下, 阳极电流密度略微增大, 氢的表观扩散系数略微降低, 穿透时间略微延长; 在屈服应力作用下, 阳极电流密度与氢的表观扩散系数都达到最大, 穿透时间最短, 但随着加载时间的延长, 阳极电流密度和氢的表观扩散系数明显下降, 穿透时间明显延长; 在大于屈服强度的应力作用下, 阳极电流密度回落到无应力或弹性应力作用下的值, 但氢的表观扩散系数下降, 氢穿透时间延长。

关键词: 系泊链钢; 应力; 氢; 阳极电流密度; 表观扩散系数

中图分类号: TG142 文献标志码: A 文章编号: 1005-748X(2021)02-0027-05

Hydrogen Diffusion Behavior of Mooring Chain Steel under Stress

ZHANG Xiaoyan, CHENG Xiaoying, WEN Qunfeng, WU Yuhao

(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The diffusion behavior of hydrogen in mooring chain steel at different stress levels was studied using electrochemical hydrogen charging method combined with constant stress tensile device. The results show that anodic current density was stable after reaching the maximum value when the specimen was charged with hydrogen under stress-free condition. When the specimen was deformed under stress, the anodic current density displayed different trends. Under elastic stress, the anodic current density increased slightly, the apparent diffusion coefficient of hydrogen decreased a little, and meanwhile the penetration needed somewhat long time, compared with stress-free condition. Under yield stress both the anodic current density and the apparent diffusion coefficient of hydrogen reached the maximum, and the penetration time was minimized. But with the increase of loading time, both anodic current density and apparent diffusion coefficient of hydrogen decreased apparently, and the penetration time prolonged. Under the stress beyond yield strength, the anodic current density returned to the value under stress-free or elastic stress, the diffusion coefficient of hydrogen decreased, and the hydrogen needed more time to penetrate.

Key words: mooring chain steel; stress; hydrogen; current density; apparent diffusion coefficient

随着世界经济的增长, 能源需求不断增大。陆地石油资源经过长期的勘探开发, 可开采量已急剧减少。海洋蕴含丰富矿物资源, 是解决资源短缺的重要基地。随着石油勘探技术的不断进步, 人们逐渐将开采眼光从陆地、浅海转移到深海区域, 于是各种大型的海洋平台、开采装备应运而生。高级别的系泊链是大型海洋工程平台及其装备在海洋中固定

的主要方式。海水作为天然的电解质溶液与金属发生电化学反应产生氢^[1], 海浪、台风、潮汐等会对系泊链产生应力作用, 应力与氢配合作用很容易造成系泊链的氢脆、断裂, 引发灾害性事故。因此研究应力作用下氢在系泊链钢中的扩散行为具有重要的现实意义。

目前, 有较多研究者对应力作用下金属材料发生弹性变形和塑性变形时氢的扩散行为进行了研究^[2-11]。无论是弹性变形还是塑性变形, 氢在材料中的扩散行为都较为复杂, 上述研究结果也存在分歧。应力对氢在系泊链钢中扩散行为的影响是研究系泊链钢在海水中长期浸泡后发生断裂的基础。因此, 本工作在恒应力条件下采用电化学充氢设备对

收稿日期: 2019-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(51271108; 51871145)

通信作者: 程晓英(1968—), 研究员, 博士, 从事金属材料的应力腐蚀与氢脆研究, 13641694490, chengxy@staff.shu.edu.cn

系泊链钢中氢的扩散行为进行了研究。

1 试验

1.1 试验材料

试验所用材料为系泊链钢热轧锭,其化学成分(质量分数)为:0.22% C,0.25% Si,0.70% Mn,3.40% (Cr+Ni+Mo),0.13% (V+Nb+Ti),余量为Fe。将试样材料在实验室进行920℃淬火,然后在200℃保温3 h后随炉冷却进行去应力,再加热至640℃保温3 h后空冷进行回火。热处理后试验材料的屈服强度 $R_{p0.2}$ 为690 MPa,并具有明显的屈服平台^[12]。用电火花线切割机将试验材料切割成图1所示尺寸的试样,试样厚度为1 mm。试样的有效充氢面积为1.35 cm²(如图1黑色部分所示)。用200号至1 200号水磨砂纸依次打磨试样表面,然后在试样表面进行镀镍,以防止氢原子复合成氢分子逃逸。镀镍溶液成分为250 g/L Ni SO₄·7H₂O+45 g/L Ni Cl₂·6H₂O+40 g/L H₃BO₃,电流密度为2.8 mA/cm²,镀镍时间为40 s。



图1 试样尺寸

Fig. 1 Sample size

1.2 试验过程

采用双电解池进行电化学充氢。试验所用电解液成分为0.2 mol/L NaOH+2 mL/L Na₂S,Na₂S作为毒化剂阻止氢原子复合成氢分子逃逸。充氢结束后通过式(1)^[13]拟合求出氢的扩散系数。

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2L}{\sqrt{\pi} D_{ap} (t - t_0)} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4 D_{ap} (t - t_0)} \right] \quad (1)$$

式中: t 表示充氢时间; t_0 表示氢穿透时间(扩散时间); J_t 表示 t 时刻检测到的阳极瞬时电流密度; J_∞ 表示稳态阳极电流密度; L 表示试样的厚度; D_{ap} 表示氢的表观扩散系数; n 为级数的项。

先将试样安装到双电解池上,然后再整体安装到恒应力拉伸装置上,如图2所示。充氢之前,先将双电池中的电解液加热到80℃保温3 h以去除溶液中的杂质,然后将溶液温度降到35℃并保持。在阳极端(图2中②区)施加恒电位300 mV(相对于参

比电极),使扩散到阳极端的氢原子全部电离;当阳极端的背底电流小于1 μA并趋于稳定后,在阴极端(图2中①区)施加一定的恒电流进行充氢,并记录阳极电流的变化。为了进一步研究应力对氢扩散的影响,第一次充氢后,间隔24 h再重复上述充氢过程,即等到阳极端的背底电流小于1 μA并趋于稳定后进行第二次充氢,并记录阳极电流的变化。为了比较不同次数充氢后阳极电流的变化情况,一般重复三次充氢。

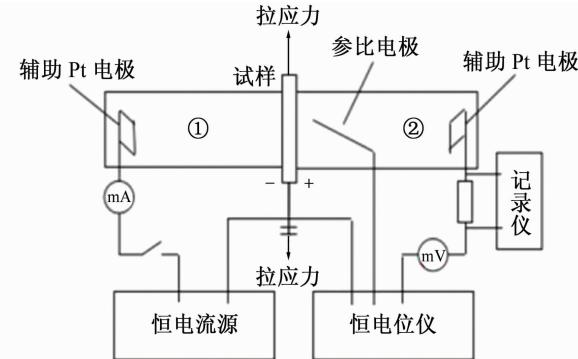


图2 试验装置示意图

Fig. 2 Schematic of experiment device

在无应力及不同充氢电流密度下进行第一次充氢,获得阳极电流密度曲线,从而确定最佳的充氢电流密度;然后分别在无应力(0 MPa)、655 MPa(95% $R_{p0.2}$)、690 MPa(100% $R_{p0.2}$)以及725 MPa(105% $R_{p0.2}$)恒应力下进行三次充氢,研究不同应力水平下氢的扩散行为。

2 结果与讨论

2.1 充氢电流密度的影响

无应力条件下第一次充氢过程中充氢电流密度与阳极电流密度的关系曲线如图3所示。根据式(1)拟合得出氢的表观扩散系数与穿透时间,结果见表1。结果表明:随着阴极充氢电流密度 J 的增大,阳极稳态电流密度与氢的表观扩散系数略微增大,氢的穿透时间略微减小;到达某一临界点后,阳极稳态电流密度继续增大,但氢的表观扩散系数略微下降,氢的穿透时间有延长趋势。因为随着阴极充氢电流密度增大,材料表面氢的活性增加,充氢面电离产生的氢的数量增加^[14]。另外,由于阴极端与阳极端上氢的浓度梯度增大,使阴极端产生的氢能更快到达阳极端。所以在充氢开始时,阳极电流密度与氢的表观扩散系数同时升高。但当充氢电流密度过大时,大量氢原子在扩散过程中会产生交互作

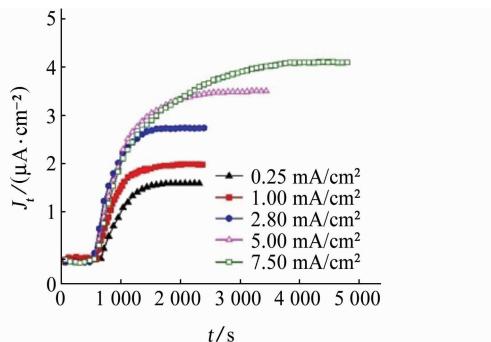


图 3 第一次充氢过程中充氢电流密度与阳极电流密度的关系曲线(无应力)

Fig. 3 Relationship between hydrogen charging current density and anodic current density in the first hydrogen charging process (unstressed)

表 1 第一次充氢过程中不同充氢电流密度下氢的扩散参数(无应力)

Tab. 1 Hydrogen diffusion parameters at different hydrogen charging current densities in the first hydrogen charging process (unstressed)

$J_t/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$D_{\text{ap}}/(10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$J_{\infty}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	t_0/s
0.25	16.24	1.62	588.31
1.00	18.41	1.96	546.52
2.80	20.15	2.74	488.47
5.00	16.32	3.48	492.85
7.50	12.83	4.11	508.92

用,从而阻碍氢的扩散^[15],使得氢的表观扩散系数到达某一临界点后下降。总体而言,充氢电流密度对氢扩散的影响并不大。由于在 2.8 mA/cm^2 的阴极充氢电流密度下,氢的表观扩散系数最大,所以以下研究均在该充氢电流密度下进行。

2.2 应力的影响

图 4 为无应力和 2.8 mA/cm^2 充氢电流密度下三次充氢过程中阳极电流密度的变化曲线,其拟合得到的相应扩散参数列于表 2 中。结果表明,在三次充氢过程中,阳极稳态电流密度几乎一致,第二次和第三次的曲线几乎完全重合,第一次充氢过程中氢的穿透时间以及到达稳态阳极电流密度所需时间比其他两次的都略微延长,氢的表观扩散系数也略微减小。第一次充氢前,试样内存在未被填充的氢陷阱,第一次充氢时需要先填充这些氢陷阱,氢陷阱捕获氢并阻碍氢扩散^[13]。而第二次与第三次充氢时,氢陷阱都已在第一次充氢时被填充,试样也没有被加热到足够温度使得氢陷阱中的氢脱离。所以第

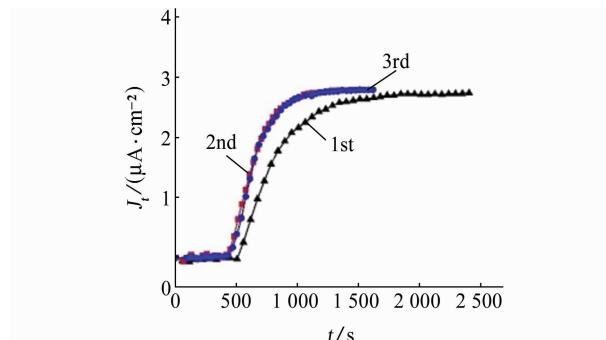


图 4 三次充氢过程中阳极电流密度曲线(无应力, 2.8 mA/cm^2)

Fig. 4 Anodic current density curves in three hydrogen charging processes (unstressed, 2.8 mA/cm^2)

表 2 在不同恒应力水平下的三次充氢过程中氢的扩散参数(2.8 mA/cm^2)

Tab. 2 Hydrogen diffusion parameters at different constant stress levels in three hydrogen charging processes (2.8 mA/cm^2)

充氢次数	恒应力水平 / MPa	$D_{\text{ap}}/(10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$J_{\infty}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	t_0/s
		0	2.74	
1st	655	6.48	4.96	619.22
	690	30.21	17.64	262.86
	725	7.25	6.46	1130.78
	0	20.24	2.75	396.39
2nd	655	11.93	6.35	478.17
	690	21.58	9.94	327.48
	725	4.13	7.72	1362.47
	0	21.35	2.74	387.49
3rd	655	12.16	6.64	456.23
	690	14.67	4.16	397.93
	725	5.04	8.36	1250.01

一次充氢时氢的穿透时间及阳极电流达到稳态的时间都较长。

不同恒应力水平下第一次充氢过程中阳极电流密度曲线如图 5 所示。由图 5 可见,无应力条件下,阳极电流密度达到最大值后保持稳态;在不同应力水平下,阳极电流密度在达到最大值后出现下降的趋势或一直呈上升趋势。当应力为 655 MPa 时,材料晶格点阵在应力方向会发生膨胀,所以第一次充氢前试样已发生弹性变形,与无应力情况比,弹性变形使得阳极稳态电流密度略微增大。

不同恒应力水平下三次充氢过程中阳极电流密度曲线如图 6 所示。表 2 为拟合得到的氢的扩散参数。

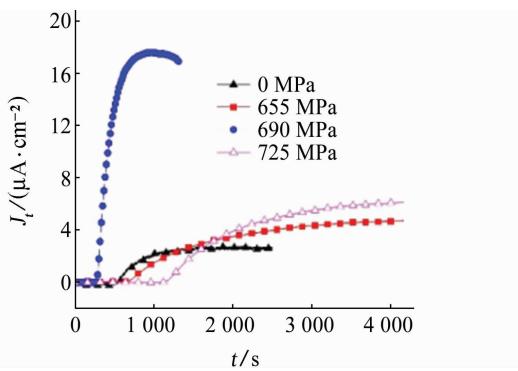


图 5 不同恒应力水平下第一次充氢过程中阳极电流密度曲线(2.8 mA/cm^2)

Fig. 5 Anodic current density curves at different constant stress levels in the first hydrogen charging process (2.8 mA/cm^2)

655 MPa 处于系泊链钢的弹性应力范围,在该应力条件下,试样在三次充氢过程中的阳极稳态电流密度逐次增加。研究表明,氢会降低材料的弹性模量^[16]以及促进试样的室温蠕变^[17],这都说明氢在弹性应力下会发生微塑性变形。所以在弹性应力范围内,三次充氢过程中试样的弹性变形量会逐次增加,从而使阳极稳态电流密度逐次增大。一方面,弹性变形使得金属原子间的间隙增大,可供氢穿过的空间增大;另一方面,弹性变形可以增加晶格能,导致点阵内氢的溶解度增加^[3]。但是,氢的溶解度增大使氢的相互作用增强,这可能会导致氢的穿透时间延长。同时,弹性应力使晶体点阵变形,导致氢的扩散受阻^[6],氢的表观扩散系数略微下降,见表 2。弹性应力下三次充氢结果与无应力条件下的结果相

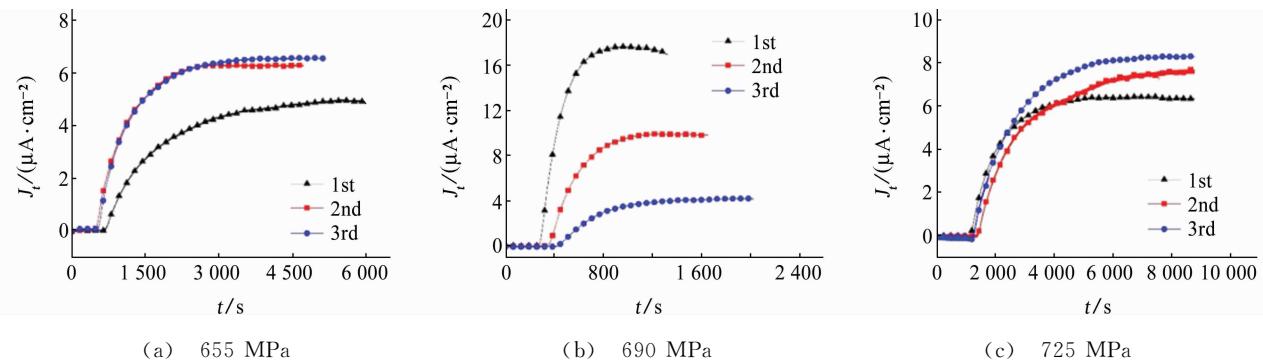


图 6 在不同恒应力水平下的三次充氢过程中阳极电流密度曲线(2.8 mA/cm^2)

Fig. 6 Anodic current density curves at different constant stress levels in three hydrogen charging processes (2.8 mA/cm^2)

似。第一次充氢穿透时间较短和氢的表观扩散系数较小,说明弹性变形对氢的陷阱几乎没有影响。

690 MPa 为系泊链钢的屈服强度,在该应力条件下试样在第一次充氢前已处于屈服阶段。电化学充氢使得氢占据可动位错周围形成 Cottrell 气团,并且氢能够跟随位错迁移,不会对位错起钉扎作用^[18]。另外,氢还可能促进位错开动,位错携带氢快速扩散,位错传输氢的速率远远高于晶格传输氢的速率^[4]。所以第一次充氢时,阳极稳态电流密度远远高于其他应力条件下的阳极稳态电流密度,并且氢的表观扩散系数急剧增大,穿透时间明显缩短。在屈服应力条件下的第一次充氢过程中,阳极电流密度到达最大值后就开始下降,说明试样在屈服应力作用下发生较大变形,不仅位错移动速率加快,而且位错密度大大增加,氢陷阱也相应增加^[19]。在第二次与第三次充氢过程中,试样的塑性变形量进一步增加。由于位错密度进一步增加^[5],阳极电流密

度逐次降低,氢的表观扩散系数也逐次下降,氢的穿透时间延长。

725 MPa 高于系泊链钢的屈服强度,该应力条件下试样在第一次充氢前已发生明显宏观塑性变形。随塑性变形的不断进行,位错的增殖和位错密度增加,导致位错缠结、塞积。位错在滑移过程中相互交割的机会增多,相互间的阻力增大,增加了继续变形的难度,即发生加工硬化。所以在该应力条件下的三次充氢过程中,试样以加工硬化为主,塑性变形量虽然依次增加,但三次变形差较小。三次充氢过程中,阳极电流密度、表观氢扩散系数及穿透时间都变化不大。因为位错受阻,移动速率减慢,甚至接近不可以移动^[20],位错传输氢的速率随之减慢,高密度位错捕获氢占主导作用。相比较于其他应力条件下,725 MPa 恒应力下氢的表观扩散系数最低,穿透时间最长,阳极电流密度与无应力或弹性应力作用下的相近。

3 结论

(1) 在无应力条件下对系泊链钢进行充氢时,阳极电流密度到达最大值后保持稳态,重复三次充氢过程,阳极稳态电流密度几乎不变。不同阴极充氢电流密度对氢扩散的影响甚微,随着充氢电流密度的增大,阳极电流密度略微增大,氢的表观扩散系数起初略微增大,然后又有所减小。

(2) 在不同应力条件下,系泊链钢发生不同变形,阳极电流密度有不同的变化趋势。在弹性应力下,阳极电流密度略微增大,氢的表观扩散系数略微降低,穿透时间略微延长;在屈服应力下,阳极电流密度与氢的表观扩散系数最大,穿透时间最短,但随着加载时间的延长,阳极电流密度和氢的表观扩散系数明显下降,穿透时间也明显延长;在大于屈服强度的应力下,阳极电流密度回落到无应力或弹性应力水平下的值,但氢的表观扩散系数下降,氢的穿透时间延长。

参考文献:

- [1] 侯保荣,张盾,王鹏. 海洋腐蚀防护的现状与未来[J]. 中国科学院院刊,2016,31(12):1326-1331.
- [2] KIM S J, JUNG H G, KIM K Y. Effect of tensile stress in elastic and plastic range on hydrogen permeation of high-strength steel in sour environment[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78:139-146.
- [3] 郑传波,黄彦良,王旭,等. 动载条件下 16Mn 钢在模拟大气环境中的氢渗透行为[J]. 腐蚀与防护,2010, 31(4):291-293,299.
- [4] HUANG Y L, NAKAJIMA A, NISHIKATA A, et al. Effect of mechanical deformation on permeation of hydrogen in iron[J]. *ISIJ International*, 2003, 43(4):548-554.
- [5] 郭望,赵卫民,张体明,等. 阴极极化和应力耦合作用下 X80 钢氢渗透行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(4):353-358.
- [6] GUEDES D, OUDRISS A, FRAPPART S, et al. The influence of hydrostatic stress states on the hydrogen solubility in martensitic steels[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 84/85:23-26.
- [7] BRASS A M, CHÈNE J. Influence of tensile straining on the permeation of hydrogen in low alloy Cr-Mo steels[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(2):481-497.
- [8] EL ALAMI H, CREUS J, FEAUGAS X. Thermodynamic parameters evolution versus plastic strain during HER on nickel in sulphuric acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(12):4004-4014.
- [9] FRAPPART S, FEAUGAS X, CREUS J, et al. Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-C-Cr martensitic steel under various mechanical stress states[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 534:384-393.
- [10] 柯书忠,刘静,黄峰,等. 预应变对 DP600 钢氢脆敏感性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(5): 424-430.
- [11] BRASS A M, CHÈNE J. Influence of tensile straining on the permeation of hydrogen in low alloy Cr-Mo steels[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(2):481-497.
- [12] CHENG X Y, ZHANG H X, LI H, et al. Effect of tempering temperature on the microstructure and mechanical properties in mooring chain steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 636:164-171.
- [13] 苏令超,程晓英,张诗洋. 回火温度对系泊链钢氢扩散行为的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(8): 192-196.
- [14] DONG C F, LIU Z Y, LI X G, et al. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34 (24): 9879-9884.
- [15] 曾小利,阙文彬,潘红良. 电化学渗透技术对 304 不锈钢中氢扩散的研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2010, 27(4):15-16,20.
- [16] CHENG X Y, ZHANG X Y, ZHANG H X. The influence of hydrogen on deformation under the elastic stress in mooring chain steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 730:295-302.
- [17] 丛慧,谌继明,刘锦云,等. 钒合金的氢释放和室温蠕变[J]. 理化检验(物理分册),2006,42(2):55-59.
- [18] 王富强,王磊,刘杨,等. GH690 合金的氢致脆性行为研究[J]. 郑州大学学报(工学版),2009, 30(1):34-38.
- [19] ROBERTSON I M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2001, 68(6):671-692.
- [20] 刘萍,陈忠家. 塑性变形中的位错动力学研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2011, 34 (3): 341-345.