

结构钢的氢脆断裂分析

金 鹤 令

一、引言

在航空结构零件中,广泛采用电镀作为表面防护措施。经电化学处理的零件往往渗氢,于是引起了氢脆。氢脆是氢和应力共同作用引起的延迟脆性破坏。对于钢的氢脆现象早在四十年代已有相当的认识,并作过大量的研究,积累了不少实验数据。但是随着航空工业的发展,飞机的速度和高度大大增加,材料的强度日益提高,于是对氢脆问题的研究又重新活跃起来。

用电子显微镜对氢脆断口进行的历史比较短,对断裂的微观机理研究还不充分,从现有的资料出发,对氢脆断口形貌的认识,归纳起来主要有以下几点:

1. 氢脆断口具有岩石状沿晶断裂特征;
2. 沿晶断裂面上呈现很细的“发纹线”,而应力腐蚀断口则没有或很少有这类“发纹线”特征;

3. 氢脆断裂优先在金属表皮下开始(起源),而应力腐蚀断裂则在表面开始(起源)。

这些判别准则的适用范围及条件在一般资料上都没有具体的规定及说明,因此弄清氢脆断口的电子显微镜特征及其产生条件,对于故障分析及氢脆机理的研究都是有意义的。

二、试验及结果

1. 延迟破坏试验

在考核氢脆敏感性的各种试验方法中,延迟破坏试验被公认为是最敏感的。为了提高试样的氢脆敏感性,我们从经过冷作成型的口框

零件取料加工成尖缺口板片试样。

试样尺寸: $1.5 \times 10 \times 50$ 毫米

缺口半径: 0.125 毫米

镀锌工艺: 按工厂现行生产工艺(见附录)镀锌三次,每次镀后 200°C 除氢 2 小时,然后作延迟破坏试验,当外加载荷为 $75\% \sigma_{bH}$ 时,三种试样的破断时间及试样的平均氢含量列于表 1。

表 1 三种试样的延迟破坏条件及结果

项 目 材 料	镀前缺口 拉伸强度 公斤/毫米 ²	表面处 理条件	平均含 氢量 ppm	75% σ_{bH} 时延 迟断裂时间 小时:分
GC-11(上钢)	153	三次镀锌 每次 除氢	17	1:30' 1:40' 55' 45'
GC-11(抚钢)	158	三次镀锌 每次 除氢	16	50' 55' 1:25' 15'
30CrMnSiA	137.9	三次镀锌 每次 除氢	16	35' 8:45' >24'5

2. 断口观察

用光学显微镜及扫描电镜观察,所有氢脆延迟破坏断口上,尽管炉批不同或热处理条件不同,但在缺口根部都有一个平坦的三角形断裂区(图1~4)。将此三角区置于扫描电镜下放大观察,可以看到典型的岩石状沿晶断裂特征(图5~8),而三角区以外的断口则为单剪断口或双剪断口,其微观特征为韧窝(图9a,b)。整个断口的形貌特征见图10。

从以上这三种材料试样的三角区断口上,

可以看到不同形貌的四种沿晶断裂特征:

1) 单一的晶粒小面构成, 沿晶小面上很平整, 没有特征;

2) 混合型: 晶粒小面+韧窝;

3) 晶粒小面上有“发纹线”;

4) 晶粒小面上有小质点。

断口上有小质点, 只在上钢料的GC-11钢

延迟断口上出现, 是什么性质和成份, 尚待详细鉴定。由于质点直径太小, 用电子探针难以准确定位, 而且又在断口上, 更难分析。经用电子显微镜萃取复型观察, 发现萃取下来有类似形貌的小质点, 用电子衍射鉴定为 MnS (图11), 因此沿晶断面上出现的小质点很可能是 MnS 夹杂群。

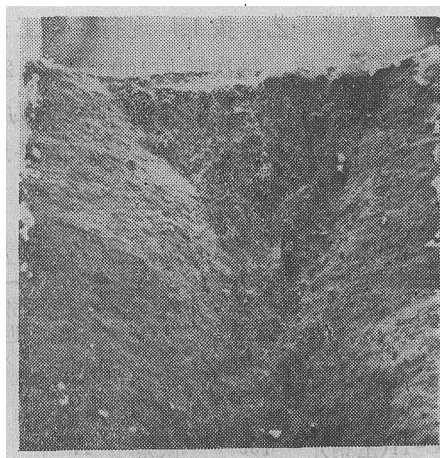


图 1 GC-11钢延迟断口三角区 50×
抚钢料920°C模冷, 320°C回火

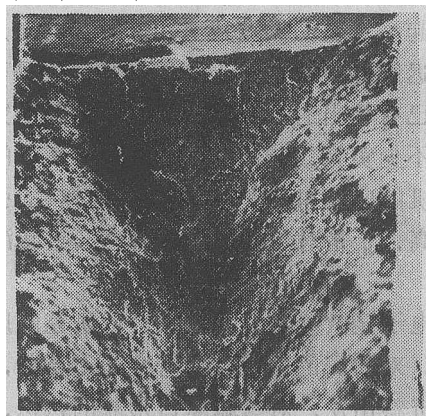


图 2 GC-11钢延迟断口三角区 50×
上钢料920°C模冷, 320°C回火

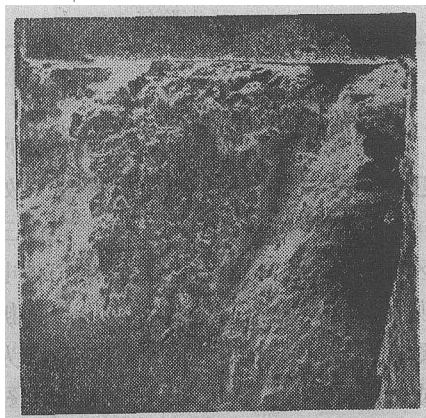


图 3 GC-11钢延迟断口三角区 50×
抚钢料920°C模冷, 500°C回火



图 4 30CrMnSiA钢延迟断口三角区 50×
880°C油淬, 500°C回火

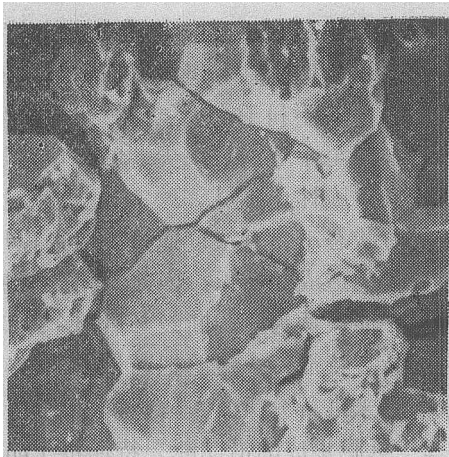


图 5 GC-11钢氢脆断口 2000 ×



图 6 GC-11钢氢脆断口 2000 ×

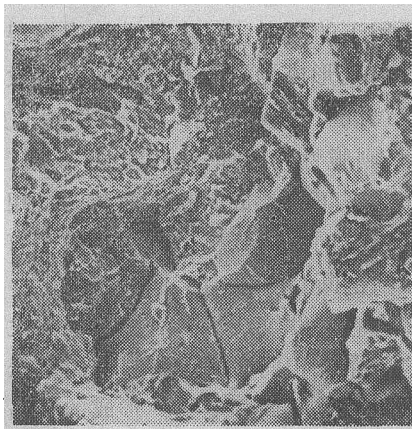


图 7 30CrMnSiA钢氢脆断口 2000 ×

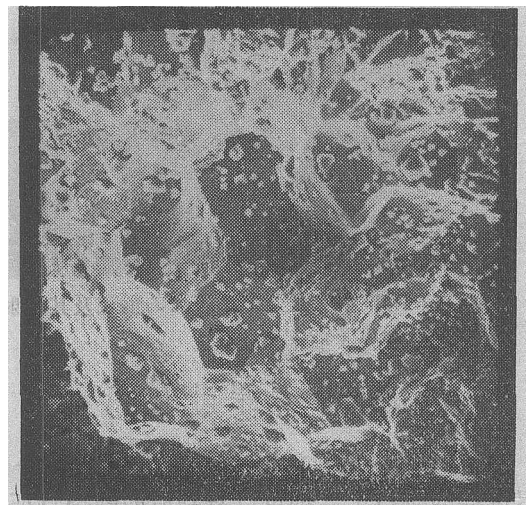
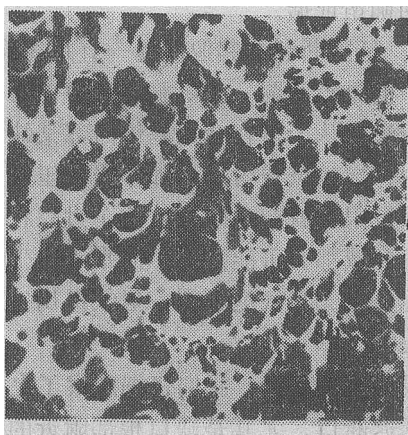
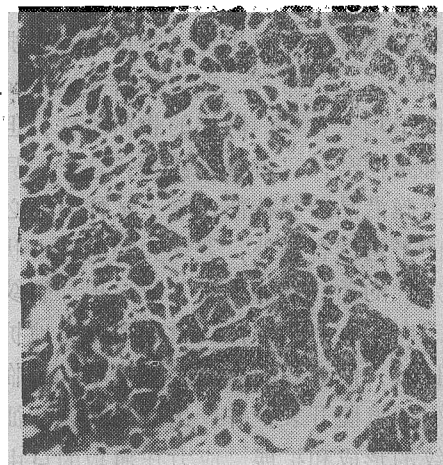


图 8 GC-11钢氢脆断口上的夹杂物 2000 ×



a



b

图 9 GC-11钢氢脆断口上的韧窝 2000 ×

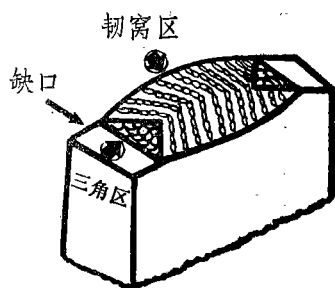


图 10 氢脆断口特征分布示意图



图 11 断口萃取复型中小质点的形貌及其衍射花样（右下角）

三、结果讨论

1. 在 GC-11、30CrMnSiA 三种材料延迟试样的断口上，都可以看到沿晶断裂特征，这一实验事实与一般认为氢脆断口特征为岩石状沿晶断裂的结论是一致的。但在我们试验中，只有试样的缺口根部三角区才存在典型的沿晶断裂特征，而其余部位尽管是同一试样，同样的平均氢含量，同样的载荷条件，但断口特征却是韧窝，二者差异甚大。这一差异说明产生氢脆沿晶断裂特征，除了试样内部必须有足够的平均氢含量外，裂纹尖端的应力状态也是决定性的条件。加载时，缺口根部裂纹尖端处于三向张应力状态，氢原子则定向地扩散到这个区域，使该处的氢浓度很快增加到临界含量，引起氢脆开裂，并产生沿晶断裂特征。随着裂纹的形成和扩展，应力在薄板的自由表面处松弛，原来处于三向张应力状态的平面应变区逐渐缩小，以至转变为平面应力区；对于非

三向张应力状态的平面应力区，氢迁移的速度要慢得多，为达到临界氢含量所需要的时间也长得多。因此不利于产生氢脆，也不产生沿晶断裂特征。至于远离裂纹尖端的部位，氢浓度相对较低，脆性更不显著。实际上，氢脆是材料在受力状态下，氢浓度通过扩散过程形成不均匀分配所造成的后果。因此，在分析氢脆故障时，不能误认为氢脆断裂必然整个断口都存在沿晶断裂特征，一定要把断口特征与应力状态联系起来进行分析。

2. 氢脆形成的沿晶断裂特征由于晶界组成物不同，其细微特征也各有不同。晶粒小面上呈现“发纹线”是其中的一种，这种特征的本质并不十分清楚，通常认为是晶界组成物被撕裂所留下的撕裂棱，当晶界组成物很少或塑性很差时则形成光滑的晶粒小面，就没有明显的“发纹线”；若晶界存在脆性相（如MnS等）时，则脆性相解理，也不呈现“发纹线”，在很多情况下会形成晶粒小面与韧窝相间的混合型断口。同一批试样，有的断口上有“发纹线”，有的断口却没有；同一试样上，有些局部断口存在“发纹线”，有些部位则没有。这表明氢脆条件相同，由于材料的局部差异，尤其是晶界性质的局部差异，形成的沿晶断裂特征也不尽相同。因而，存在“发纹线”可能只是晶界组成物性质的反映，不宜作为判断是否氢脆的确凿证据。

3. 氢脆断裂的起源问题一直是氢脆机理研究中的重点问题。在氢脆理论中，有一种经典的看法，认为氢在金属基体内部某缺陷处不断集中，导致该点内压增加，当内压超过金属的屈服极限时就产生破裂。这个过程在金属内部任一区域都有可能发生，而形成皮下气泡的可能性更大。当气泡迸裂，氢气逸出，就产生一条裂纹。

根据这一理论，我们仔细观察了上列几种氢脆延迟断口，尤其是缺口根部附近的断裂特征，没有找到试样表皮下有氢致开裂的生核点，也没有发现由于皮下气泡迸裂导致周围材

料生成的韧窝特征。因此，氢脆皮下生核特征是有依存条件的。在使用中，尤其对于局部变形的零件往往发现氢脆断裂起源于应变(变形)不连续处的事例却是不少。例如，GC-11 钢制20框经冷敲、镀锌处理后引起的氢脆裂纹，往往起源于冷敲点与基体的交界处(图12)，而不在应变最大的敲击中心，然后沿敲击痕周边成放射状扩展。又如在一试样上打一钢印号码，然后去镀锌，往往在字码的尖端开裂，也是起源于应变不连续处，而不是在变形最大的字码中心处。如果按照经典的内压理论，气体应在变形最严重处大量集中，裂纹核心应从晶格缺陷最多、畸变最严重的敲击中心开始，但事实并非完全如此。看来，决定氢脆源点位置的因素比较复杂，皮下生核的可能性不是唯一的。

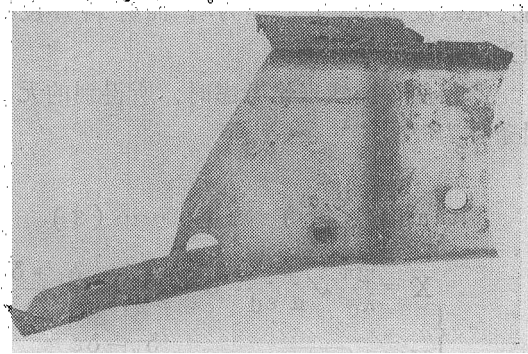


图 12 GC-11钢氢脆件的断裂外形

四、结 论

1. 氢脆断裂是一种氢的扩散过程所支配的延迟断裂，只有在缓慢拉伸条件下破断才出现明显的沿晶断裂特征，快速冲断不会出现。
2. 氢脆断裂往往是裂纹尖端或断口附近的局部区域变脆所造成的，并不反映整个材料的脆性水平。
3. 出现岩石状沿晶断口特征，除了试样必须有临界浓度的平均氢含量外，三向张应力的存在是决定性的条件。
4. 氢脆沿晶断口上是否出现“发纹线”，

可能与晶粒边界组成物的性质有关，“发纹线”似乎不宜作为判断是否氢脆的确凿证据。

5. 裂纹源是否起自表皮下还取决于表面的应力应变状态；表面经受不均匀冷加工后，氢脆往往起源于应变不连续处。

本文是一篇零件故障分析的结果，并不是氢脆机理的专题研究，试验工作还做得不够充分，所述论点只作为探讨尝试，不当之处，请读者批评指正。

(参考文献略)

附录 镀锌工艺规范

工 序 名 称	槽液成份		工作条件		
	组 成	浓 度 克 / 升	电 流 密 度 安 培 / 英 寸 ²	温 度 °C	时 间 分
强腐蚀	盐 酸 硫 若	100~150 100~150 0.3~0.4% 硫酸重量		室温	30
电解除油	磷酸钠 碳酸钠 苛性钠 硅酸钠	20~30 20~30 40~60 5~15		60~ 80	10
弱腐蚀	盐 酸 硫 酸	30~50 70~100		室温	1~2
氰化镀锌	氧化锌 氰化钠 苛性钠 硫化钠	20~45 50~120 50~100 0.5~5	2~10	16~ 40	20
褪 锌	盐 酸 硫 若	100~150 100~150 0.3~0.4% 硫酸重量			
除 氢				200~ 210	120
出 光	铬 酸 硫 酸	80~120 1.5~4		室温	3~5"
钝 化	重铬酸钠 硫酸钠 硝 酸	15~25 10~20 5~15		室温	3~5"