热浸镀锌-5%铝钢材在海水中的氢脆敏感性

刘 猛^{1,2},张玉志^{1,2},张大磊^{1,2},李 焰¹

(1. 中国科学院 海洋研究所,山东 青岛, 266071; 2 中国科学院 研究生院,北京 100039)

摘要: 热浸镀锌-5%铝镀层钢材在海洋环境中使用时可能存在氢脆问题。采用慢应变速率拉伸实验法,结合扫描电镜分析,研究了锌-5%铝镀层钢材在海水中的氢脆敏感性。发现锌-5%铝镀层对钢材基体进行阴极保护引起的氢渗透,可显著降低钢材的断后延伸率和能量密度,使钢材的断裂方式由韧性向准解理转变,提高了其在海水中的氢脆敏感性。

关键词: 热浸镀锌铝合金镀层; 氢渗透; 慢应变速率拉伸试验; 氢脆 中图分类号: TG172.5; TG172.9 文献标识码: A 文章编号:1000-3096(2008)09-0007-05

热浸镀钢材由于具有漂亮的外观、低廉的价格 和良好的耐腐蚀性能,近年来在海洋环境中得到了 广泛的应用。例如,军、民用海底通信电缆的铠装 护层, 跨海、近海悬索大桥的斜拉索和拉力构件等, 通常都采用中、高强度的热浸镀钢材。这些热浸镀 钢材在使用中主要起支撑和保护作用,在各种载荷 的作用下通常都承受着巨大的拉应力。然而,海洋 对各种功能和结构材料而言是一个严酷的腐蚀环 境,也是高强度钢材的敏感断裂介质。当镀层出现 缺陷或破损时,镀层作为牺牲阳极固然能对暴露的 钢材基体提供阴极保护,但阴极极化产生的氢将可 能向钢材基体渗透。研究[1]发现各种热浸镀钢材在 海水中的自腐蚀电位在很长一段时间内都负于钢 铁的析氢电位,而且这种大阳极小阴极的阴极保护 将导致钢材基体暴露处电流密度集中, 使热浸镀钢 材处于长期、稳定的充氢状态^[2],因此,氢和拉应 力的联合作用将对海洋环境中的高强度热浸镀钢 材的安全构成威胁。董俊明等^[3]证实,低合金钢在 海水中阴极过保护能造成高强钢的氢致开裂敏感 性提高,在保护电位较负的情况下更加严重,而 Figueroa 等^[4]的研究也发现阳极性镀层对钢材基体 的保护作用能导致氢脆。众所周知,即使很少量的 氢进入高强度结构钢材,也能引起材料的脆化,导 致承载材料的失效断裂即氢脆,并且氢脆不易觉察 和预测,往往会引发突发性、灾难性的事故^[5,6]。 因此,作者针对目前应用较为广泛的锌-5%铝合金 镀层钢材,采用慢应变速率拉伸实验(SSRT)并结合扫 描电镜分析,对其在海水中的氢脆敏感性进行了研究。

1 材料和方法

1.1 材料

材料采用商业化热浸镀锌-5%铝合金镀层钢板,钢材基体为低碳钢,厚度为 2 mm,其化学组成如表 1 所示。锌-5%铝合金镀层为锌铝二元合金的共晶组织,呈层状结构,在镀层和基体之间有厚度非常薄的合金相层^[7]。使用德国 Elektro Physik MiniTest600FN2 测厚仪测得镀层厚度为 13~15 µm。

表1 锌-5%铝镀层钢材基体的化学组成

Tab.1 Chemical composition of steel substrate within

2		%				
С	Si	Mn	S	Р	Al	Fe
0.070	0.010	0.37	0.012	0.011	0.056	Bal.

1.2 慢应变拉伸速率试验(SSRT)

慢应变速率拉伸试验按照国家标准^[8]执行。机 加工标距为 50 mm 的薄板拉伸试样,试样两侧切边 处的钢材基体被暴露出来,拉伸试验的应变速率为 1.0×10⁶/s,实验温度为 25 ℃±2 ℃。拉伸试验共分 为 5 组:第一组为空气中进行的拉伸实验(T1);第

收稿日期: 2008-01-12;修回日期: 2008-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(40576038); 山东省优秀中青年科学 家科研奖励基金项目(2006BS07008)

作者简介:刘猛(1983-),山东高密人,硕士,研究方向为海洋腐蚀与防护; 李焰,通讯作者,电话: 0532-82898832; E-mail: yanlee@ms.qdio.ac.cn

2 至第 4 组为先在海水中浸泡 3(T2)、6(T3)和 12d(T4),而后在空气中进行的拉伸实验;第 5 组为 浸泡在海水中进行的拉伸实验(T5)。试样拉断后用 KYKY2800B 型扫描电子显微镜进行断口观察和形 貌分析,加速电压为 25 kV。

2 结果和讨论

图 1 为 SSRT 试验所得锌-5%铝镀层钢材的应 力-应变曲线,是比较典型的低碳钢室温拉伸实验曲





Fig.1 Stress-strain curves of hot-dip Zn-5%Al coated steel specimens

表 2 锌-5%铝镀层钢材的力学性能参数

 Tab. 2
 Mechanical properties of hot-dip Zn-5%Al coated steel specimens

线。试验开始时,试样处于弹性变形阶段,应力随 应变呈直线增加,然后经过滞弹性变形和屈服前的 微塑性变形阶段,试样出现明显的屈服现象,随后 进入均匀塑性变形阶段,应力随应变不断升高,应 力到达最大值后进入局部塑性变形阶段,试样的断 裂前应力值急速下降。

试样在海水中浸泡 3(T2)、6(T3)和 12d(T4)然后 在空气中进行拉伸实验所得的应力-应变曲线,与对 照实验(T1)相比,弹性阶段基本重合,上屈服强度 略微减小,均匀塑性变形和局部塑性变形阶段也部 分重合,但断后延伸率下降;且T2、T3和T4三 者之间,应力-应变曲线基本重合,只是随浸泡时间 的加长,断后延伸率依次降低。试样浸泡在海水中 进行拉伸(T5)时,相对于对照实验(T1),其应力-应 变曲线的弹性阶段基本重合,而上屈服强度降低, 整个曲线的应力值较小,且断后延伸率明显下降。

5 组试验所得的试样力学性能参数见表 2。可 以看出, 锌-5%铝镀层钢材试样的抗拉强度略有降 低但变化不大, 而断后延伸率和能量密度按 T1~ T5 依次下降, 其中以海水中的浸泡拉伸试验(T5) 的断后延伸率和能量密度下降最大, 分别降低了 27.19%和 29.98%。

试验类型	抗拉强度	断后延伸率	断后延伸率变化率	能量密度	能量密度变化率	
	(MPa)	(%)	(%)	(J/m ³)	(%)	
Tl	390.0	22.47	-	8 085.13	-	
T2	380.5	21.46	-4.49	7 536.78	-6.78	
T3	384.5	20.82	-7.34	7 412.41	-8.32	
T4	381.2	20.48	-8.86	7 060.39	-12.67	
Т5	380.4	16.36		5 660.91	-29.98	

当锌-5%铝镀层钢材浸泡于海水中一段时间 后,可发现试样两侧基体暴露处有少量气泡附着, 这是由镀层/钢材电偶的腐蚀特性决定的:镀层表面 的氧化物薄膜在海水中 CI离子等的作用下溶解后, 镀层的晶界将优先腐蚀^[7],作为牺牲阳极对钢材基 体提供阴极保护,而镀层在海水中的自腐蚀电位为 -1 025~1 035 mV (SCE)^[9],镀层附近暴露的钢 材基体由于阴极保护电位过负,易发生析氢反应, 生成原子态氢并吸附在铁阴极表面。Reumont等^[10] 曾报道,热镀锌钢材在 3.5%的 NaCl 溶液中的拉伸 实验过程中能发生析氢反应,唐晓^[2] 的研究发现海 水环境中锌-5%铝镀层存在缺陷时能促进氢渗透。 析出的氢部分发生化学或电化学脱附反应生成氢 气,因此出现气泡附着。同时暴露的钢材基体将会 吸收其表面的氢原子,吸收的程度取决于氢的吸附 动力学^[11]。根据吸附-吸收过程,不可避免地将有一 部分氢扩散进钢材基体的晶格内,所发生的电极反 应如下所示:

阳极: Zn → Zn²⁺ + 2e⁻ Zn²⁺ + 2H₂O → Zn(OH)⁺ + H₃O⁺ Zn(OH)⁺ + 2H₂O → Zn(OH)₂ + H₃O⁺ 阴极: O₂ + 2H₂O + 4e⁻ → 4OH⁻

```
H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + e<sup>+</sup> + Fe → FeH<sub>ads</sub> + H<sub>2</sub>O

2FeH<sub>ads</sub>→2Fe+H<sub>2</sub>↑ (化学脱附)

FeH<sub>ads</sub>+H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→Fe+H<sub>2</sub>↑+H<sub>2</sub>O (电化学脱附)

FeH<sub>ads</sub> ⇔ FeH<sub>abs</sub> → Fe + [H]<sub>abs</sub>
```

进入钢材基体的氢原子,易聚集在钢材基体的 位错、晶界、夹杂物、空位等微观缺陷处,进行拉 伸实验时,氢在应力的作用下会向缺陷或裂纹前沿 的应力集中区扩散,阻碍了该区的位错运动,从而 造成局部加工硬化变脆,提高了金属抵抗塑性变形 的能力,因此在外拉应力作用下能量只能通过裂纹 扩展释放,而氢的存在加速了裂纹扩展^[12],提高了 锌-5%铝镀层钢材的脆性、降低了其塑性,使其断 后延伸率和能量密度明显下降。

预浸泡时间越长,吸收的氢越多,因此预浸泡时间越长,锌-5%铝镀层钢材的断后延伸率和能量密度下降越大。Lin等^[13]认为锌-5%铝镀层的腐蚀可以分为以下3个阶段:(1)晶界富锌相的腐蚀;(2) 共晶相的腐蚀;(3)合金层的腐蚀。锌-5%铝镀层浸泡在海水中,随着晶界的加速溶解,富锌相中锌含量的不断减少和腐蚀产物充填晶粒间隙,导致镀层钢材腐蚀电位逐渐变正,腐蚀速度下降^[7]。因此T1、 T2、T3和T4拉伸试样之间依次相比较,断后延伸 率和能量密度的下降速度逐渐减小。在浸泡拉伸试 验这个最严酷的实验条件下,在试样两侧切边的镀 层和暴露基体交汇处,越接近镀层,基体的电位越 负,并且由于切边处的侧棱恰为镀层和暴露基体的 边缘,因此此处最有可能发生析氢反应,在实验中 也观测到在此处有气泡附着,即此处钢材充氢最 多。并且在试样拉伸至发生塑性变形时,由于薄板 试样的宽厚比较大,在此处易产生三向应力集中, 应变较大,位错运动增加,促进了氢向钢材基体的 渗透,大量位错与渗透进入的氢原子交互作用^[14,15], 导致浸泡拉伸试验(T5)中试样的断后延伸率和能量 密度下降最大。

SSRT 拉伸试样的断口形貌如图 2~5 所示。图 2a 为在空气中拉伸锌-5%铝镀层钢材试样的断口中 心处的形貌,可观察到断口处有较大的剪切唇;图 2b 为图 2a 中心处的高倍率微观形貌,可看出试样 的断口显示出直径不一的等轴韧窝,韧窝方向垂直 于断面,是典型的韧性断裂形貌。图 3 为在空气中 拉伸试样断口位于切边一侧外缘处形貌,也属于韧 性断裂形貌。



图 2 空气中拉伸试样断口中央处形貌

Fig.2 Morphology of center part of fracture surface for Zn-5%Al coated steel specimen tested in air



图 3 空气中拉伸试样断口切边 例外缘处形貌 Fig.3 Morphology of fringe part of fracture surface for Zn-5%Al coated steel specimen tested in air

图 4a 为海水浸泡拉伸试样的断口中心处的形 貌,可观察到颈缩明显减少,断口比较齐平;图 4b 为图 4a 的高倍率微观形貌照片,可看出断面主要是 韧窝形貌,但韧窝方向不垂直于端面。图 5a 为海水 浸泡拉伸试样断口位于切边一侧外缘处形貌,断面 有比较大的齐平台阶,图 5b 所示微观形貌没有韧 窝,存在片状裂纹,是典型的准解离撕裂形貌,有 明显的氢脆迹象^[16.17]。结合 SSRT 试验所得试样的 应力-应变曲线可看出,锌-5%铝镀层钢材在海水中 存在较高的氢脆敏感性。



图 4 海水中浸泡拉伸试样断口中央处形貌

Fig.4 Morphology of center part of fracture surface for Zn-5%Al coated steel specimen tested in seawater



图 5 海水中浸泡拉伸试样断口切边一侧外缘处形貌 Fig.5 Morphology of fringe part of fracture surface for Zn-5%Al coated steel specimen tested in Seawater

3 结论

暴露于海水中的锌-5%铝镀层对钢材基体进行的阴极保护能引起氢向钢材基体渗透,氢渗透和 氢吸收显著降低了钢材的断后延伸率和能量密度, 断裂方式也由韧性转变为准解理,这表明,锌-5% 铝镀层钢材在海水中的有较高的氢脆敏感性。

参考文献:

- Li Y. Corrosion behaviour of hot dip zinc and zinc-aluminium coatings on steel in seawater [J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24(4): 101-106.
- [2] 唐晓.热浸镀钢材在海水中的氢渗透行为及其对材料力 学性能的影响[D].青岛:中国科学院海洋研究所, 2006.

26-45.

- [3] 董俊明,潘希德. 用慢应变速率法评定低合金钢焊接接
 头的应力腐蚀破裂[J].西安交通大学学报,1998,32(7):
 98-102.
- [4] Figueroa D, Robinson M J. The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels [J]. Corrosion Science, 2008, doi:10.1016/j.corsci.2007.11.023
- [5] 王毛球,董瀚惠,卫军,等. 氢对高强度钢缺口拉伸强度的 影响[J].材料热处理学报,2006,27(4):57-60.
- [6] Woodtli J, Kieselbach R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking [J]. Engineering Failure Analysis, 2000, 7: 427-450.
- [7] 付安庆.钢基热浸镀层在海洋环境中的腐蚀机制研究

[D].重庆:重庆大学,2007.65-74.

- [8] GB/T 228-2002.金属材料室温拉伸试验方法[S].
- [9] 李焰, 邢少华, 李鑫, 等. 热浸镀层在青岛站的海水腐 蚀行为对比(I)——全浸区[J].中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2083-2091.
- [10] Reumont G, Vogt J B, lost A, et al. The effects of an Fe-Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel
 [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 139: 265-271.
- [11] Kim H, Popov B N, Chen K S. Comparison of corrosion-resistance and hydrogen permeation properties of Zn-Ni, Zn-Ni-Cd and Cd coatings on low-carbon steel [J]. Corrosion Science, 2003, 45: 1 505-1 521.
- [12] 刘白. 氢对位错运动的影响[J].材料科学与工程, 2001,

19(1): 63-66.

- [13] Lin K L, Yang C F, Lee J T. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behavior of batch-type hot-dip Al-Zn coatings: Part I. Zn and 5%Al-Zn coatings[J]. Corrosion, 1991, 47(1): 9-17.
- [14] Liang Y, Ahn D C, Sofronis P R, et al. Effect of hydrogen trapping on void growth and coalescence in metals and alloys [J]. Mechanics of Materials, 2008, 40:115–132.
- [15] Brass A M, Chene J. Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties [J]. Corrosion Science, 2006, 48: 3 222-3 242.
- [16] Brooks C R, Choudhury A. 工程材料的失效分析[M].谢 斐娟, 孙家骧.北京: 机械工业出版, 2003.166-170.
- [17] 刘白.30CrMnSiA 高强度钢氢脆断裂机理研究[J].机械 工程材料, 2001, 25(9): 18-21.

Hydrogen embrittlement of hot-dip Zn-5%Al coated steel exposed to seawater

LIU Meng^{1, 2}, ZHANG Yu-zhi^{1, 2}, ZHANG Da-lei^{1, 2}, LI Yan¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Jan., 12, 2008

Key words: hot-dip Zn-Al alloy coating; hydrogen permeation; slow strain rate tensile test; hydrogen embrittlement

Abstract: Hydrogen embrittlement of hot-dip Zn-5%Al coated steel exposed to seawater was investigated by slow strain rate tensile test and scanning electron microscopy technique. It was found that the hydrogen absorption and permeation, which result from the sacrificial protection of the steel substrate afforded by the Zn-5%Al coating, remarkably reduced the percentage elongation after fracture of hot-dip coated steel specimens, and the energy density as well; meanwhile, the fracture characteristics of the hot-dip coated steel changed from ductile to quasileavage, *i.e.*, such steel showed a high susceptibility to hydrogen embrittlement in seawater. The mechanism of hydrogen embrittlement was also discussed.

(本文编辑:张培新)