



# 氢脆研究的新认识及最新进展

文/ 张先鸣



**摘要:** 紧固件,如螺栓、螺母及弹簧垫圈等,都有氢脆开裂的可能。大部分情况下危害材料的氢根据来源可以简单归纳为内源氢和外源氢,氢致断裂最终表现为裂纹的加速形核及扩展。发生氢脆断裂一般需具备3个要素是敏感材料、恒定载荷和氢环境。氢脆裂纹的形成特征:延迟性特点;萌生于次表面。氢脆研究的新认识,材料强度的变化;螺栓H含量的变化;氢脆断口特征的变化;氢脆断口特征的变化;氢脆与其它失效模式交织。为此,研究高强度螺栓化学成分、加工工艺、显微组织等方面与氢脆的关联,并通过相应措施缓解甚至消除氢在螺栓服役阶段的负面作用,避免出现无预警的脆断现象。

## 前言

紧固件,如螺栓、螺母及弹簧垫圈等,都有氢脆开裂的可能。大部分情况下危害材料的氢根据来源可以简单归纳为内源氢和外源氢:①内源氢,紧固件材料在生产过程中引入的氢。紧固件材料在冶炼、加工、热处理、酸洗和电镀等工艺过程中,会不可避免地吸入一定含量的氢。②外源氢,钢铁材料紧固件在服役时从环境中吸收的氢。含氢的服役的环境多种多样,尤其在潮湿环境或水环境中,紧固件容易发生电化学腐蚀,并伴有阴极析氢过程。

氢进入紧固件材料中后可以对材料造成多种形式的损伤,较高含量的氢往往造成不可逆的氢损伤,其形式包括氢鼓泡、氢致裂纹、氢蚀、氢化物、氢致马氏体相变等<sup>[1]</sup>。如低碳钢在高温高压的氢气环境中使用时,钢中的碳会与氢气反应生成甲烷逸出,造成表面脱碳(高温氢蚀),即使氢含量较低,含氢的材料也会出现塑性损失。裂纹常会在远小于屈服强度的应力水准下萌生,经过一定的孕育期后导致螺栓突然断裂,即氢致延迟裂纹。氢损伤、氢致塑性损失和氢致延迟断裂都可以用氢脆来泛指。

高强度紧固件和低强度紧固件相比具有更高的氢脆敏感性,因此,氢脆现象必然是紧固件安全服役的关键障碍,人们亟需对氢脆本质进行理解以便找到更有效的防护方法。

氢对紧固件既广又深的危害主要归功于氢的2个特性:①氢原子体积最小,极高的扩散性,能渗入螺栓更深处,也容易在服役过程中受应力、温度等因素驱动快速扩散到缺陷处并发生富集,从而造成更大的危害。②高化学活性,与金属和非金属都容易化学结合,也容易偏析于紧固件材料缺陷处形成气团改变缺陷的行为。

## 氢脆断裂的失效诊断

### 2.1 氢脆断裂的三要素

氢脆开裂是环境氢从工件表面沿晶界进驻晶界并向内扩散,氢原子在此聚集,并在应力作用下最终导致沿晶界开裂。氢脆开裂是一个过程,发生氢脆断裂一般需具备以下3个要素是敏感材料、恒定载荷和氢环境。

#### ① 敏感材料

不同材料的氢脆敏感性不同,同种材料组织结构不同时,其氢脆敏感性也不同;金属材料强度愈高、屈服强度愈高,氢脆敏感性愈大。硫化物夹杂和未回火的马氏体组织易发生氢脆。在各种不同的显微组织中,对氢脆敏感性由高到低的顺序一般为:马氏体、上贝氏体(粗大贝氏体)、下贝氏体(细贝氏体)、索氏体、珠光体、奥氏体<sup>[2]</sup>。

#### ② 恒定载荷

拉应力是发生氢脆断裂的必要条件,可以是工作载荷,也可以是装配应力或材料的残余应力。在其他条件相同时,在临界应力以上,应力愈高,氢脆敏感性愈大。通常拉应力越大,紧固件发生氢脆断裂的时间则越短,服役中的螺栓、垫圈等发生氢脆断裂的应力一般为外加载荷。

#### ③ 氢环境

氢环境包括内部氢和环境氢:内部氢是指螺栓材料在冶炼、热加工、热处理、酸洗、电镀等过程吸入的氢;环境氢是指螺栓材料原来不含氢或含氢量较低,但在氢气氛下或在其他含氢介质中使用时吸入了氢。发生氢脆的温度为-100℃~200℃。氢脆的断裂性质为脆性断裂,其宏观断口是齐平的,无塑性变形;断裂的显微特征是沿晶型或是穿晶型的。对于氢化物型氢脆,其裂纹沿晶界扩展,并在晶界上可看到粒状氢化物<sup>[3]</sup>。

### 2.2 氢脆裂纹的形成

#### ① 延迟性特点

氢致裂纹的孕育形成需要一段时间,此即潜伏期,时间的长短与静载荷的大小、氢含量以及材料相关,即氢脆开裂具有延迟性特点。氢致裂纹一经形成,将快速扩展,几乎在瞬间即扩展结束。因此,发生氢脆断裂的应力有一个门槛应力或门槛应力强度因数。



## ② 萌生于次表面

氢通过促进局部塑性变形和降低原子间的键合力,一方面促进了奈米级微裂纹的形核,另一方面促进了微裂纹钝化成微孔洞,即氢促进了孔洞的形核。氢通过在孔洞内部形成氢压及降低键合力增加了孔洞的稳定性。研究认可,氢致裂纹是在缺口前沿某一距离开始形成,然后逐渐相互连接长大而造成裂纹扩展,氢致裂纹扩展是不连续的。

## 2.3 氢脆断口的特徵

- ① 钢铁紧固件的氢脆断口没有固定的特征,其与裂纹前沿的应力强度因数及氢含量有关,可以是韧窝,也可以出现解理、准解理及沿晶等形貌,有时甚至是混合的。断口若为沿晶断裂,沿晶面上经常会出现“鸡爪纹”。晶面上的“鸡爪纹”是氢致裂纹扩展过程中留下的痕迹,是一种塑性变形特征。氢促进缺口尖端处局部塑性变形的氢脆机理是近年来氢脆问题研究的一大进展,该理论认为任何断裂过程都是塑性变形的结果,氢进入裂纹尖端能促进局部塑性变形进而促进断裂失效。
- ② 很少有沿晶的二次裂纹,垂直于主裂纹面进行金相观察时,主裂纹两侧一般没有分叉现象。
- ③ 应力强度因数较大时,较低的氢含量就可以发生氢脆断裂,反之亦然,氢含量没有明确界限。

## 2.4 氢脆断裂的诊断依据

氢脆断裂的诊断的主要依据有:

- ① 具备发生氢脆断裂的三要素;② 断裂面比较洁净,无腐蚀产物,断口比较平齐,有放射状花样,呈结晶颗粒状亮灰色,一般为多源脆性断口;③ 延迟性断裂特点。一般具备了以上几点,就可以断定其为氢脆断裂。

对于高强度紧固件,或强度等级在8.8级的螺栓,其氢脆断口上大多会存在“鸡爪纹”。螺栓服役过程中的氢脆断裂位置一般有两处,一处为光杆和螺纹段交界的第一扣螺纹处;另一处就是光杆和六角头的过渡圆角处。当采用有限元数位类比显示这两处在

螺栓服役过程中承受的拉应力最大,是螺栓的薄弱环节。

## 氢脆研究的新认识

钢铁紧固件在冶炼、热加工、热处理、酸洗、电镀等以及随后的服役时均存在氢渗入的几率,从而导致高强度紧固件存在发生氢脆的风险;再加上服役时应力梯度作用下氢易向高应力区(如位错、晶界、缺陷、沉淀相等)富集,显着增加了承载时发生氢脆的可能性。

由于氢在材料内部的聚集程度取决于敏感材料、恒定载荷和氢环境因素的交互作用,氢脆断裂临界氢含量迄今为止难于量化确定其门槛,仍然是一个世界性难题,所以目前还没有准确界定是否发生氢脆的标准。事实上对氢脆断裂起作用的是材料中的内源氢,由于氢原子体积很小,活动影响因素较多,很难对发生氢脆断裂时的实际内源氢含量进行准确测定。氢含量的测定值在氢脆断裂失效诊断中只是一个参考,为此,结合近10年来紧固件产品典型氢脆失效的典型案例,从这些新现象中发现并归纳了一些氢脆研究的新认识,具体表现如下。

**① 材料强度的变化。**氢脆敏感性与紧固件强度密切相关,氢脆断裂的临界应力极限随着螺栓强度的升高而急剧下降<sup>[4]</sup>。一般认为抗拉强度低于1000MPa不容易发生氢脆断裂,但低于10.9级螺栓有时也会发生氢脆失效。对于8.8级M8小规格45钢电镀螺栓,表面处理或驱氢不当,在服役初期发生断裂,检测Rm仅为1000MPa左右,SEM断口形貌上具有准解理、二次裂纹、撕裂棱等氢脆特征,其原因在于螺栓的实际强度高于标准中的抗拉强度,且在酸洗、电镀后未及时驱氢;造成小规格螺栓强度往往远高于性能要求,造成其对氢脆极为敏感。

对于制造10.9级及以上等级高强度螺栓使用的低合金钢,试验表明,在200℃~500℃回火温度范围内,氢脆敏感性随回火温度升高逐渐减小,当回火温度达到600℃时,各试验钢对氢几乎不在敏感,这可能与马氏体的充分回火有关。在低温回火态,马氏体内析出的碳化物主要以薄膜状分布于

原奥氏体晶界,与富集在这些位置的氢共同作用以脆化晶界;而高温回火态,晶界碳化物逐渐断裂、球化,并在晶内析出大量弥散的细小碳化物<sup>[5]</sup>,这些碳化物作为氢的强陷阱捕集大量的氢,有效降低介面处氢的浓度,改善了抗氢脆性能,具体表现为螺栓塑性的显着回复。以此推断,如果低合金钢组织中的马氏体为低碳马氏体(马氏体中的碳品质分数小于0.25%),则氢脆断裂倾向也较小。40Cr钢10.9级螺栓,由于其热处理状态为调质态,组织为回火索氏体,一般不易发生氢脆断裂。实际上,由于螺栓实际强度偏高可在1200 MPa左右,试验表明,氢脆敏感性随回火温度的升高而降低,而40Cr钢在470℃~480℃回火后,不可逆氢陷阱多且不能有效地释放氢,导致其发生氢脆断裂失效的案例并不在少数。

从降低螺栓氢脆敏感性的角度考虑,不宜将高强度螺栓强度控制在标准的上限,而应控制在标准的中下限,可通过适当降低合金钢的碳含量,适当提高回火温度等措施来解决。

**② 螺栓H含量的变化。**在特定的工作应力下,高强度螺栓内部的H含量越高,则越容易发生氢脆。发生氢脆断裂的螺栓的H含量有时非常低,甚至 $0.1 \times 10^{-6}$ 的H含量也出现氢脆的典型断裂特征。断裂螺栓SEM断口形貌为沿晶+韧窝断裂特征,可知螺栓存在一定程度的回火脆性,1022钢自攻螺钉在第一类回火脆性区域250~300℃回火,回火脆对氢脆起着明显的促进作用,检测氢含量在 $1 \times 10^{-6}$ 。研究结果表明,回火脆程度较小,回火脆和氢脆为线性相加;回火脆程度较大,回火脆将大大加剧氢脆程度。也就是说,回火脆将降低材料发生氢脆断裂的临界H含量。如40Cr钢10.9级螺栓在H含量为 $3 \times 10^{-6}$ 条件下发生氢脆断裂,而根据实践的经验,SCM435、SWRCH45K钢螺栓H含量为 $(5 \sim 10) \times 10^{-6}$ 以上时,才有发生氢脆断裂的可能性。对失效螺栓分析认为,螺栓在较低的H含量下发生氢脆断裂,是由于螺栓存在中等程度的回火脆化和强度处于标准上限。



人们通常关注承受静载荷螺栓的氢脆断裂问题,对于承受交变载荷的螺栓,H含量在断裂过程中所起的脆化作用往往被忽视。对于高强度 $\geq 10.9$ 级螺栓而言,由于对氢脆敏感,若螺栓强度偏高,或表面处理工艺不当,驱氢不及时或驱氢温度偏低造成驱氢不彻底,则H在疲劳断裂中的作用会急剧增加<sup>[6]</sup>,必须引起高度重视。

**③氢脆断口特徵的变化。**一是断口撕裂棱(鸡爪纹)的减少,有的氢脆断口晶粒表面鸡爪纹难以观察到;二是瞬断区面积变大,有的螺栓氢脆裂纹区占断口面积很小,瞬断区所占比例较大。

**④小规格紧固件更易发生氢脆。**小规格螺栓、螺母、弹垫、铆钉、圆柱销等,不太引人注目,但发生氢脆隐患的范围很大。其原因是紧固件越小,加工成形时形变量越大,晶粒越细小,所以小零件的强度设计往往远高于标准中的强度,紧固件强度偏高因素导致的氢脆断裂失效约占35%,与强度相关因素的则占60%,可见,强度偏高是当前普遍存在的一个问题。强度偏高除少部分与钢材碳含量偏高或热处理工艺控制不当,使得小紧固件强度超出了技术要求外,绝大部分是由于标准选用即设计值偏高,造成其对氢脆极为敏感。

**⑤氢脆与其它失效模式交织。**常见高强度螺栓的断口上呈现疲劳、应力腐蚀等交织在一起。如断口上出现了疲劳与氢脆交织的现象,是氢在断裂过程中起到了重要作用,与自身的H含量相关(由环境中的H引发的氢脆除外)。氢脆与应力腐蚀交织在一起,都与材料的组织状态、强度水准、残余应力等密切相关,取决于表面防护效果及环境(腐蚀介质等)。这些值得关注。如35CrMo钢12.9级螺栓服役过程中承受恒定拉应力,显微组织为回火索氏体+少量铁素体,对氢脆较为敏感,螺栓本身含有一定量的氢,潮湿的空气会在螺栓表面凝聚成水滴,水中含有的少量氢原子也会向应力集中明显的螺纹根部富集,导致氢含量升高,具有氢脆断裂所需的氢环境。当螺栓具备氢脆断裂的三

个要素以后,且在服役过程中断裂,并具有延迟性特点,断口上略见腐蚀产物,比较洁净,典型的氢脆断裂的宏观特征。

## 氢脆研究的最新进展

氢致断裂最终表现为裂纹的加速形核及扩展。空位是紧固件中最典型的点缺陷,研究表明,含氢空位在氢致开裂过程中起了非常重要的作用,甚至有可能起了主导作用。含氢空位能影响氢的扩散,也能影响位错的行为,甚至可以发生空位聚合形成微纳米孔洞引发裂纹形核和扩展。

如钢中硫化氢诱发裂纹常见于界面上,一般在长条状的MnS夹杂上形成,也可以在珠光体偏析带上形成。氢和合金元素还会发生化学反应,在碳素钢中,当温度高于250℃时,氢就可以在渗碳体/铁素体介面上和碳反应,生成甲烷并以气泡的方式存在于介面上。

试验发现氢鼓泡形成过程可以分为3个阶段:**①氢降低介面结合强度。②金属扩散变形。③氧化膜在氢压作用下鼓出。**氢气泡/氢鼓泡的形成过程是介面扩散作用和氢气压力作用的共同结果。单纯依靠氧化膜来防止氢脆是不够的,氢鼓泡可以造成氧化膜破损从而使其丧失阻止氢气的作用。针对介面扩散作用,可以通过合金化手段增强介面的结合强度,降低介面扩散率。针对氢气压力作用,最好的方法是要在缺陷处阻止氢原子重新结合成氢分子,允许氢气逃逸出材料内部,有可能通过设计复合材料构筑氢气逃逸通道来实现。

因此,无论用于飞机发动机,还是石化煤气装置和电厂涡轮发电机中的螺栓,都处在高温含水汽的环境中工作,造成紧固件的腐蚀和失效加速,由氢化物导致的裂纹扩展速率在奈米每秒的量级。

值得注意的是,有些易氢脆的紧固件虽然在常温常压下不生成稳定氢化物,但却有可能在尖角缺口的应力集中区形成亚稳定的纳米氢化物,一旦发生氢化物开裂导致应力释放,该

氢化物随机分解释放氢,其中部分的氢又可以扩散至新的尖角缺口位置参与氢化物形成。由于紧固件材料中常常含有大量碳化物,氢与碳化物的交叉作用是氢脆研究的重点关注物件。为此,氢脆研究将从宏观走向微观是大势所趋,氢脆研究方法由以前的宏观拉伸曲线和断口形貌分析逐渐向氢-缺陷交互作用以及电脑类比开裂微观过程的方向发展。

## 结束语

总之,氢能恶化高强度螺栓的力学性能,并改变其断裂方式,随螺栓材料中氢浓度的提高,其断后伸长率和断面收缩率大大降低,其断裂模式由延性韧窝断裂向脆性解理或沿晶断裂转变。因此,氢脆是高强度螺栓轻量化推广应用过程中必须重点考虑的问题。深入研究化学成分、加工工艺、显微组织等方面与氢脆的关联,并通过相应措施缓解甚至消除氢在螺栓服役阶段的负面作用,避免出现无预警的脆断现象,将成为高强度紧固件应用开发的主要关注方向。 □

## 参考文献

- [1] 周德惠,谭云.金属的环境氢脆及试验技术[M].北京:国防工业出版社,1998.
- [2] 螺栓氢脆问题研究[J].航太标准化,2007(2):1-5.
- [3] 褚武扬.氢损伤和滞后断裂[M].北京:冶金工业出版社,1988.
- [4] 孙小炎.合金钢螺栓的氢脆[J].航太标准化,2012(1):12-13.
- [5] 惠卫军,董瀚,翁宇庆,等.超细晶粒高强度钢的延迟断裂行为[J].金属学报,2004(6):561-568.
- [6] 张先鸣.氢脆研究的新进展[J].紧固件,2011(32):104-107.