

船用 E500 钢在海水中阴极极化氢脆敏感性研究

李相波¹, 马广义², 陈祥曦¹, 马力¹

(1.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266101;

2.海军驻青岛地区装备修理监修室, 山东 青岛 266001)

摘要: 目的 研究阴极保护电位对 E500 钢在海水中氢脆敏感性的影响。方法 采用慢应变速率拉伸试验(SSRT), 同时利用三电极体系进行不同电位极化, 并结合扫描电镜进行试样断口观察。结果 随着阴极保护电位负移, E500 钢在海水中的氢脆敏感性增加, 阴极保护电位为 $-0.95\text{ V}(\text{vs.SCE})$ 时, 拉伸试样出现脆性解理断裂特征, 电位为 -1.00 V 时, E500 钢断口呈脆性断裂特征。结论 根据氢脆系数拟合曲线得出, 当氢脆系数达到 25%时, E500 钢最负阴极保护电位应为 -0.913 V 。

关键词: E500 钢; 氢脆; 阴极保护电位

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.02.002

中图分类号: TJ04; TG174.41

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)02-0006-05

Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of E500 Steel for Vessel in Seawater

LI Xiang-bo¹, MA Guang-yi², CHEN Xiang-xi¹, MA Li¹

(1.State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China;

2.Navy Equipment Repair Superintend Office for Qingdao District, Qingdao 266001, China)

ABSTRACT: **Objective** To study influences of cathodic protection potential on susceptibility to hydrogen embrittlement (HE) of E500 steel in seawater. **Methods** Different polarization activities were investigated in seawater through three electrode electrochemical system under slow strain rate tests and combined with scanning electron microscopy (SEM) of fracture surfaces. **Results** The susceptibility to hydrogen embrittlement of E500 in seawater increased with the decrease of cathodic protection potential. The fracture surface of specimen after slow strain rate test exhibited cleavage brittle fracture at $-0.95\text{ V}(\text{vs.SCE})$. E500 steel was subject to HE in sea water at -1.00 V . **Conclusion** According to the fitting curve of hydrogen embrittlement coefficient, when hydrogen embrittlement coefficient reaches 25%, the most negative cathodic protection potential for E500 steel should be -0.913 V .

KEY WORDS: E500 steel; hydrogen embrittlement; cathodic protection potential

由于自身的组织结构特点如位错、夹杂等组织缺陷, 高强钢材料在发生高度变形时就容易发生应力开裂等局部失效破坏。海洋环境是较为苛刻的腐蚀环境, 因此通常对处于海洋环境中的高强钢结构物采取阴极保护措施以便进行腐蚀控制^[1]。然而, 如果采用的阴极保护电位控制不当, 则可能会导致在高强钢表面析氢, 从

而导致高强钢结构物发生氢脆断裂的危险。

为了找到适合不同高强钢材料的阴极保护判据, 国内外学者均开展了大量的实验研究。英国 C.BATT 等研究学者在进行实验研究后认为屈服强度为 900 MPa 的 Steel900 在天然海水中的最佳阴极保护电位为 $-0.77\sim-0.79\text{ V}^{[2]}$ 。法国的 L.Coudreuse 则认为将阴极保

收稿日期: 2016-08-21; 修订日期: 2016-11-15

基金项目: “十二五”环境试验计划项目(H082012B001)

作者简介: 李相波(1977—), 男, 山东人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护等。

护电位从-1.05 V 正移到-0.85 V，可以大大降低高强钢发生氢脆的风险^[3]。美国根据对高强钢的腐蚀调查结果认为，屈服强度大于 700 MPa 和 800 MPa 钢的阴极保护电位分别负于-0.95，-0.85 V 时便会引起材料的氢脆断裂。韩国、日本等国的腐蚀工作者也针对高强钢焊缝的阴极保护开展了一些研究^[4-6]。我国针对 ZC-120^[7]，16Mn^[8]，907^[9]，921A^[10]等钢种不同阴极保护电位下的氢脆性能也进行了较为深入的研究。

材料不同，阴极保护电位对其氢脆敏感性的影响亦不相同。E500 钢是常用的海工结构钢之一，目前尚未见阴极保护电位对该材料氢脆敏感性影响的研究报道。文中采用电化学方法对 E500 钢的阴极极化行为进行了研究，通过慢应变速率拉伸试验法(SSRT)并结合微观电镜法，研究了在海水介质中不同阴极保

护电位对 E500 高强钢氢脆敏感性的影响规律。

1 试样制备与试验方法

1.1 试验材料

试验材料为国产 E500 钢，材料成分见表 1，力学性能见表 2，拉伸试样尺寸见图 1。用 400#，600#，800#，1000#，1200#砂纸逐级打磨至表面光亮。试样先用丙酮在超声波中除油 20 min，然后用乙醇擦洗，冷风吹干后放在干燥器中备用。极化曲线试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm，用环氧树脂封样，留取 1 cm²的工作面积，分别用 400#，600#，800#，1000#，1200#水磨砂纸逐级打磨直到表面光亮无划痕，用乙醇擦洗并用冷风吹干，然后放在干燥器中备用。

表 1 E500 钢的化学成分 %

C	Si	Mn	P	S	Nb	V	Ti
≤0.12	0.10 ~ 0.55	≤1.70	≤0.020	≤0.015	≤0.08	≤0.08	≤0.025

表 2 E500 钢的力学性能

$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A_5/\%$
≥500	610 ~ 770	≥16

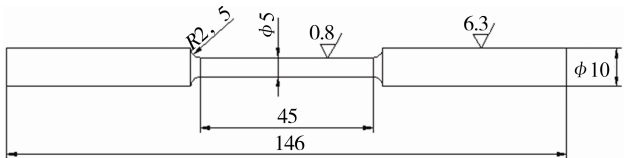


图 1 拉伸试样形状及尺寸

1.2 电化学试验

电化学实验采用三电极体系，辅助电极为铂铌丝，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，扫描范围为-0.80 ~ 0.05 V(vs. E_{ocp})，扫描速率为 20 mV/min。试验介质为青岛海域天然海水，溶解氧含量 8.4 mg/L，盐度为 31.5，pH 值为 8.2，试验温度为室温（17 ~ 20 ℃）。

1.3 慢应变速率拉伸试验

采用仪征 GY-10 慢应变速率拉伸试验机进行慢拉伸试验，拉伸速率为 0.005 mm/min($1.85\times10^{-6}\text{ s}^{-1}$)，试验介质为青岛海域天然海水，空白试样介质为甘油。通用三电极体系和中船重工 725 所自制的恒电位仪对海水介质中的拉伸试样施加恒电位阴极保护，阴极保护电位分别为-0.75~-1.05 V(相对于 SCE，下同)，每隔 0.05 V 取一个保护电位进行试验分析。

试验结束后立即取出试样用蒸馏水、乙醇清洗断口，冷风吹干，测量断后伸长率，断面收缩率；用 XL-30

环境扫描电子显微镜(SEM)观察断口的微观组织形貌。

2 试验结果与分析

2.1 阴极极化曲线

E500 裸钢在海水中的极化曲线如图 2 所示，可以看出，阴极极化曲线上存在两个拐点。其中，第一个拐点为阴极反应由氧的活化极化控制变为氧扩散控制，第二个拐点在-0.95~-1.10 V，为阴极析氢反应的起始电位，也即阴极保护电位应避免负于该电位。一般而言，阴极保护电位范围应在第一个拐点和第二个拐点之间。鉴于 E500 钢的特性，其最负阴极保护电位应通过进一步研究确定。

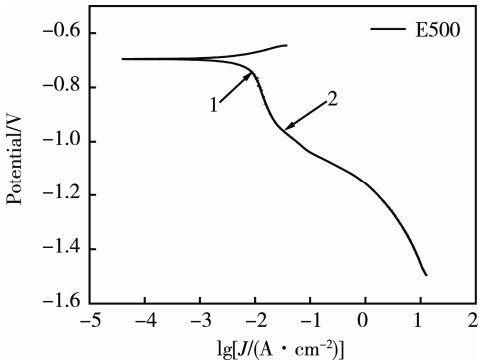


图 2 E500 钢在海水中的极化曲线

2.2 阴极保护对钢的力学性能影响

通过在不同阴极保护电位下测得的 E500 钢应力-应变曲线(图 3)可以看出，随着阴极保护电位负移，

材料的应变总体呈现出减小的趋势,这表明材料的脆性在增大。E500 钢试样在海水中发生了腐蚀,因此在海水中 E500 钢中能够承受的最大载荷比在甘油中的稍微小一些。E500 钢在海水自腐蚀电位下,应变比在甘油中偏小,但两者相差不多,分别为 14.24% 和 17.66%。说明 E500 钢在海水中自腐蚀电位下,强度虽然有所降低,但其对应力腐蚀并不具有敏感性。

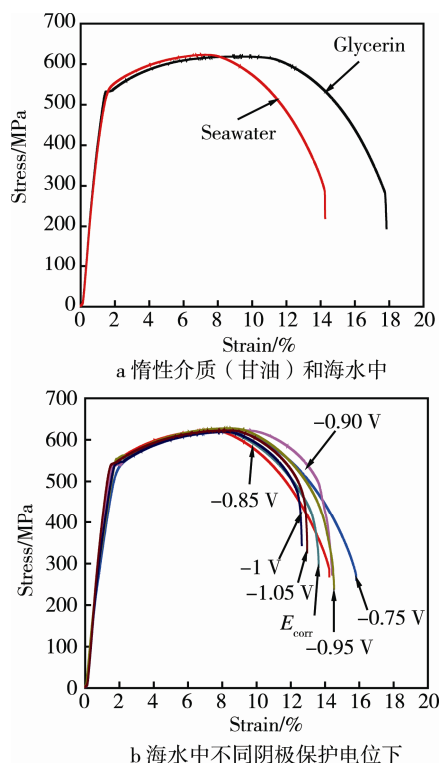


图3 在海水中不同阴极保护电位下 E500 钢慢应变拉伸应力-应变曲线

随着阴极保护电位负移,应力-应变曲线偏离越大,材料的应变总体呈现出减小的趋势,从 15.82% 降至 12.63%。这表明材料的韧性降低,脆性在增大。对比应力-应变曲线发现,在 -0.75 V 电位下, E500 钢的应变最大,达到了 15.82%,在 -0.90 V 的阴极保护电位下 E500 钢的力学性能最佳。与自腐蚀状态相比,在施加 -0.75~-0.95 V 的阴极保护电位后, E500 钢拉伸试样应变相对于自腐蚀电位在增大,表明在此阴极保护电位区间材料得到了保护,没有应力腐蚀敏感性。从阴极保护电位负于 -1.00 V 开始,材料的应变明显降低,应变量为 12.63%,开始低于自腐蚀状态下的数值。随着施加的阴极保护电位持续负移,应变继续减小,在 -1.05 V 电位下,试样的应变增大至 12.95%,但仍比自腐蚀电位低。原因是阴极保护电位过负,在试样表面生成了一层致密的钙镁沉积层,阻碍了表面析出的氢的渗透,对材料起到了一定的保护作用,从而使得试样的应变相对增大,也进一步延缓了脆性断裂的发生时间。

综上所述, E500 钢在 -1.00~-1.05 V 的阴极保护电位下,拉伸试样的应变明显减小。表明 E500 钢在此阴极保护电位区间内具有明显的氢脆敏感性。

2.3 断口形貌分析

图 4 为不同阴极保护电位下 E500 钢拉伸试样断口在扫描电镜 (SEM) 不同倍率下的观察结果。E500 钢拉伸试样在甘油介质中的断口形貌 (图 4a, b) 呈现明显的韧性断裂特征,说明材料具有良好的韧性。在自腐蚀电位 E_{corr} 时,即无阴极保护条件下 (图 4c, d),拉伸试样发生明显的颈缩,断口呈杯锥形,具有韧性断口特征三要素:纤维区、放射区、剪切唇区,断口表面具有凹凸不平的形貌特征,呈现暗灰色的纤维状,立体感较强,有大小不等的韧窝,属于典型韧性断裂,说明 E500 钢在海水中对氢脆不敏感。随着阴极保护电位变负, E500 钢颈缩现象逐渐减小并趋向消失,在 -0.95 V (图 4i, j) 时,断口与最大拉应力呈明显 45° 倾斜角。在扫描电镜下观察发现,阴极保护电位在 -0.75~-0.90 V 区间时,材料的断口形貌仍有大量的韧窝,这表明材料在慢拉伸试验中伴随产生大量的塑性变形。当阴极保护电位为 -0.90 V (图 4g, h) 时,断口形貌大部分仍为大小不一的韧窝组织,但此时在放射区边缘出现了部分准解理断裂的特征形貌,约占总面积的 30%。在 -0.95 V 下,拉伸断口颈缩明显减小,断口出现部分解理组织,虽然断口的纤维区仍为韧窝组织,但其余约 70% 区域呈现脆性断裂的形貌特征,此时材料发生了脆性断裂。当阴极保护电位为 -1.05 V 时,断口出现了较大面积的较浅而又小的河流花样解理组织和小部分的沿晶断裂的组织特征,占总面积的 80% 左右,呈现出解理、沿晶断裂的脆性断裂特征 (图 4k, l)。

综上所述,在阴极保护电位 E_{corr} ~-0.90 V 区间内,材料的断裂方式主要是韧性断裂。当电位达到 -0.95 V 时,材料脆性急剧增大,发生脆性断裂。当电位负于 -0.95 V 时,材料以脆性断裂为主。这是因为在该保护电位下,出现了过保护情况,金属材料表面发生析氢反应,氢吸附于基体表面扩散到裂纹的前端,从而使裂纹前端的金属发生脆变。随着应力腐蚀的进行,氢会不断扩散到裂纹前端,从而加速裂纹的扩展,使材料在远低于其断裂应力的条件下发生断裂。

2.4 不同阴极极化电位下 E500 钢的氢脆敏感性

慢应变速率拉伸试验 (SSRT) 中主要的性能评价指标有屈服强度、抗拉强度、断裂强度、断后伸长率、断面收缩率、断裂时间、断裂能 (载荷-位移曲线下的面积)。文中采用工程上经常使用的氢脆系数 F_H 评价 E500 钢在试验条件下的环境氢脆敏感性。氢脆系

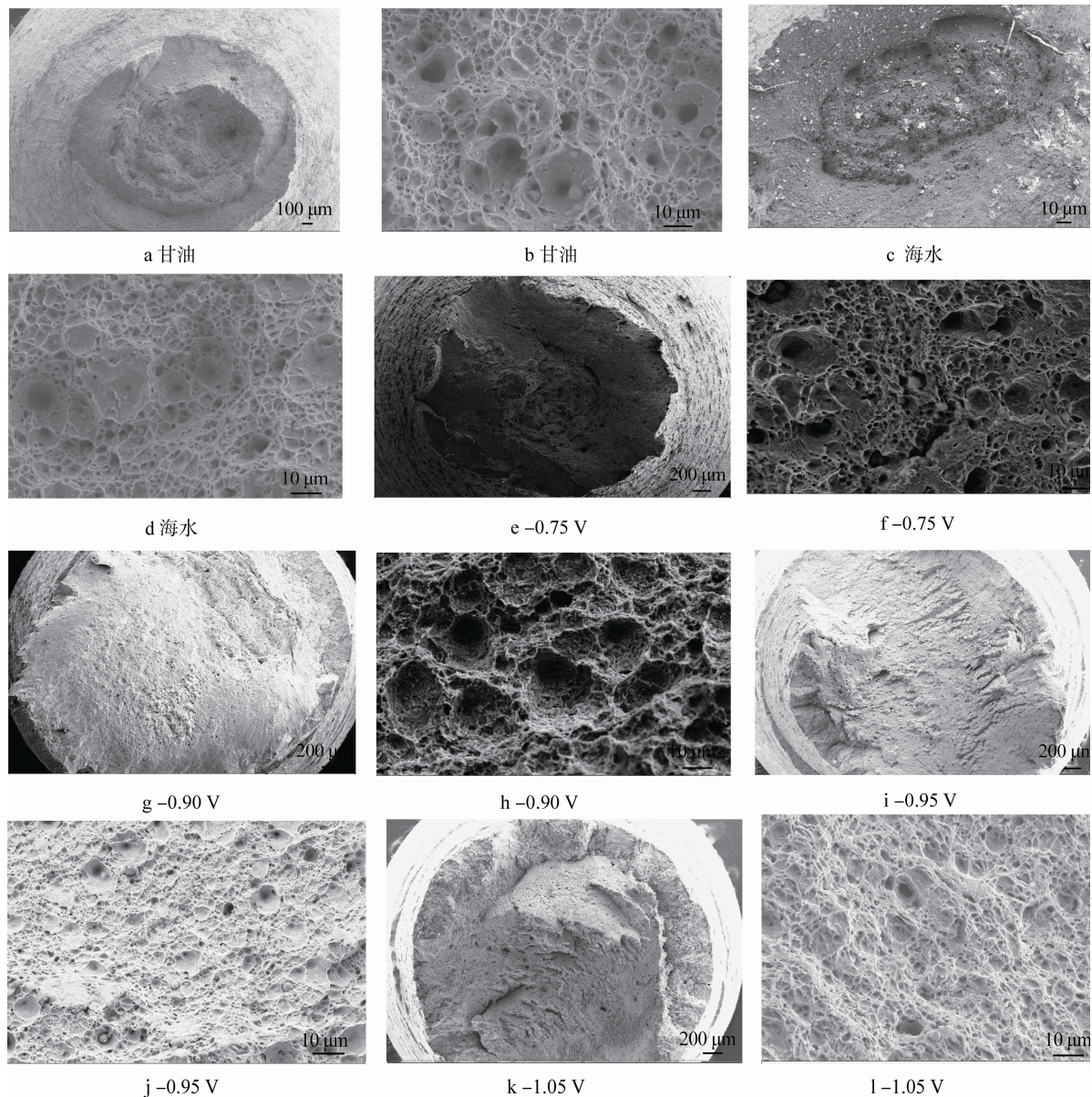


图 4 不同阴极保护电位下 E500 钢拉伸试样断口扫描电镜 (SEM) 观察结果

数即材料断面收缩率的相对损失百分率：

$$F_H = \frac{\psi_0 - \psi}{\psi_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： F_H 为氢脆系数，即断面收缩率损失的百分数； ψ_0 为在甘油中试验的样品； ψ 为试样在腐蚀环境中的断面收缩率。

根据氢脆系数 F_H 值划分不同的区域范围：当 $F_H > 35\%$ 时为脆断区，材料肯定会发生氢脆； $25\% \leq F_H \leq 35\%$ 时为危险区，材料存在氢脆的潜在危险； $F_H < 25\%$ 时为安全区，材料不会发生氢脆。

从不同阴极保护电位下氢脆系数 F_H 的变化曲线（图 5）以及结合表 1 可以看出，随着阴极保护电位负移，氢脆系数增加。当保护电位处于 $E_{\text{corr}}(-0.70 \text{ V})$ 至 -0.90 V 的电位区间内，氢脆系数在 25% 以内波动，材料处于安全区，不会发生氢脆；当电位达到 -0.95 V

时，氢脆系数突然增大到 36.75%，材料进入脆断区，此时材料发生脆断；当保护电位为 -1.00 V 时，氢脆系数略微降低为 34.10%，材料进入危险区，此时材料存在发生脆断的危险性；当保护电位为 -1.05 V 时，氢脆系数继续升高至 35.79%，材料再次进入脆断区，发生脆断。根据拟合曲线可以得出，当氢脆系数达到 25% 时，对应的电位为 -0.913 V 。因此，E500 钢最负阴极保护电位应为 -0.913 V 。

阴极保护下金属材料的氢脆敏感性与伸长率、断裂时间相关，随伸长率减小、断裂时间缩短而增大^[11]。从（表 3）E500 钢在海水中不同阴极保护电位下的氢脆系数和断裂时间 t_f 可以看出，试样的断裂时间 t_f 随阴极保护电位的负移而缩短，材料的氢脆敏感性随断后伸长率 δ 的减小和断裂时间 t_f 的缩短而增大，与上述规律基本一致。在 -0.90 V 时，断裂时间为 21.62 h，

此时材料的氢脆系数为 21.60%，小于 25%，材料处于安全区，不会发生脆断。随着电位继续负移，材料的断裂时间有所上升，在 -1.00 V 时达到 21.82 h，原因是阴极保护电位过负，在试样表面生成一层致密的钙镁沉积层，隔绝了由于阴极保护电位过负在金属材料表面生成的氢向组织内部的渗透，从而延缓了脆性断裂的发生时间^[12]。由于保护电位过负，材料的氢脆系数在 -0.95 V 时突然增大到为 36.75%，已经超过 35%，越过危险区直接进入脆断区，材料此时肯定发生了脆断。随着电位继续负移，氢脆系数依旧在 35% 上下波动，因此阴极保护电位负于 -0.95 V，材料就处

于过保护状态，因此在施加阴极保护时应十分注意。

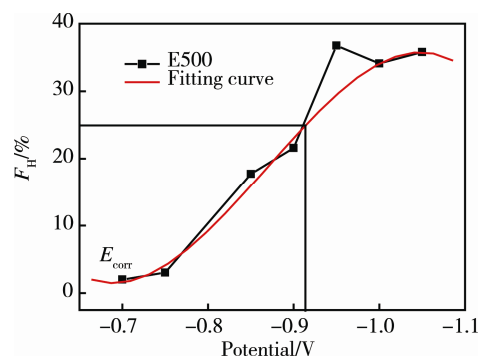


图5 海水中不同阴极保护电位下 E500 钢的氢脆系数

表3 海水中不同阴极保护电位下 E500 钢氢脆系数、断裂时间和断后伸长率

	Polarization Potential(vs.SCE)/V							
	Glycerin	E_{corr}	-0.75	-0.85	-0.90	-0.95	-1.00	-1.05
$F_H/\%$	—	2.01	3.04	17.74	21.60	36.75	34.10	35.79
t_f/h	26.75	26.48	23.73	22.76	21.62	21.79	21.82	19.44
$\delta/\%$	18.35	17.86	14.58	12.84	13.42	10.18	10.93	10.44

3 结论

1) 实验电位区间内，随着阴极保护电位变负，E500 钢氢脆系数逐渐增大，断裂时间逐渐缩短，韧性降低，氢脆敏感性增加。

2) 在 $E_{\text{corr}} \sim -0.90$ V 电位区间内，E500 钢在海水中没有应力腐蚀敏感性，氢脆系数不超过 25%，断口无脆性断裂特征；当保护电位达到 -0.95 V 时，氢脆系数增加至 36.75%，断口形貌出现脆性断裂，进入脆断区。

3) 根据氢脆系数拟合曲线得出，当氢脆系数达到 25% 时，对应的电位为 -0.913 V，因此确定 E500 钢最负的阴极保护电位为 -0.913 V。

参考文献:

- [1] BILLINGHAN J, SHARP J V. Review of the Performance of High Strength Steels Used Offshore[R]. Cranfield: Cranfield University, 2003: 111—117.
- [2] BATT C, DODON J, ROBINSON M J. Hydrogen Embrittlement of Cathodically Protected Highstrength in Seawater and Seabed Sediment[J]. British Corrosion Journal, 2002, 37(3): 194—198.
- [3] KOMAZAKI S I, MARUYAMA R, MISAWA S. Effect of Applied Cathodic Potential on Suceptibility to Hydrogen Embittlement in High Strength Low Alloy Steel[J]. ISIJ International, 2003, 43(4): 475—481.
- [4] SHIN-ICHI K, RIE M, TOSHIHEI M. Effect of Applied

Cathodic Potential on Susceptibility to Highhydrogen Embrittlement in High Strength Low Alloy Steel[J]. JEIJ Int, 2003, 43(4): 475—481.

- [5] KIM S J, JANG S K, KIM J I. Electrochemical Study of Hydrogen Embrittlement and Optimum Cathodic Protection Potential of Welded High Strength Steel[J]. Met Mater Int, 2005, 11: 63—69.
- [6] BATT C, DODSON J, ROBINSON M J. Hydrogen Embrittlement of Cathodically Protected High Strength Steel in Sea Water and Seabed Sediment[J]. Bri.Corrosion, 2002, 37: 184—198.
- [7] 谭文志, 杜元龙, 傅超, 等. 阴极保护导致 ZC-120 钢在海水中环境氢脆[J]. 材料保护, 1988(3): 11—13.
- [8] 邱开元, 魏宝明, 方耀华. 16Mn 钢在 3% 氯化钠水溶液中的阴极保护及其氢脆敏感性[J]. 南京化工学院学报, 1992, 14(2): 8—14.
- [9] 杨兆艳, 闫永贵, 马力, 等. 阴极极化对 907 钢氢脆敏感性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 701—703.
- [10] 常娥, 闫永贵, 李庆芬, 等. 阴极极化对 921A 钢海水中氢脆敏感性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 83—88.
- [11] KIM S J, JANG S K, KIM J I. Electro-chemical Study of Hydrogen Embrittlement and Opt-imum Cathodic Protection Potential of Welded Highstrength Steel[J]. Metals and Materials International, 2005, 11(1): 63—69.
- [12] ZUCCHI F, GRASSI V, MONTICELLI C, et al. Hydrogen Em-brittlement of Duplex Stainless Steel under Cathodic Protection in Acidic Artificial Seawater in the Presence of Sulphide Ions[J]. Corrosion Science, 2006, 48(2): 522—530.