

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0625-04

氢对黄铜脱锌层引起拉应力的影响^①

褚武扬, 高克玮, 刘亚萍, 乔利杰

(北京科技大学 材料物理系, 北京 100083)

[摘 要] 黄铜表面在氨水中腐蚀或应力腐蚀时形成脱锌层, 由此产生一个附加拉应力。实验结果表明, 脱锌层拉应力 σ_p 随黄铜试样中氢含量 $w(H)$ 的升高而线性升高, 即 $\sigma_p/\text{MPa} = 13.2 + 5.2 \times 10^{-6} w(H)$ 。黄铜中的氢含量达到 3×10^{-6} 时, 可使黄铜在氨水中的应力腐蚀敏感性升高 10%。氢促进黄铜应力腐蚀的原因是氢含量的增大会引起脱锌层拉应力的增大。

[关键词] 黄铜; 氢; 应力腐蚀; 脱锌层引起应力

[中图分类号] TG 146.1

[文献标识码] A

在对合金进行阳极溶解型应力腐蚀时, 例如黄铜在氨水, Ti 和 Ti 合金在甲醇溶液等, 合金表面会形成钝化膜或脱合金层^[1]。实验表明, 一端悬挂一边保护的 $\alpha\text{-Ti}$ 或黄铜薄片在甲醇或氨水溶液中自然腐蚀时自由端会弯曲^[2, 3], 这说明在 $\alpha\text{-Ti}$ 钝化膜或黄铜脱锌层界面存在一个拉应力^[2, 3]。进一步的实验表明, 黄铜脱锌层引起的拉应力随外电位的变化和应力腐蚀随电位的变化完全一致^[4]。开路或阳极极化时脱锌层拉应力有最大值, 此时应力腐蚀敏感性最大。随阴极极化电位下降, 脱锌层应力和应力腐蚀敏感性急剧下降, 当脱锌层应力为零或为压应力时, 应力腐蚀就不会发生^[5]。 $\alpha\text{-Ti}$ 在甲醇溶液中会形成钝化膜, 由此引起的拉应力以及应力腐蚀敏感性随甲醇溶液中含水量的升高而下降, 当含水量为 10% 时, 钝化膜引起的拉应力为零, 同时不再发生应力腐蚀^[3]。由此可知, 钝化膜或脱合金层引起的拉应力足够大是发生应力腐蚀的必要条件。

有研究表明^[6, 7], 氢可促进吸氢金属材料的腐蚀。我们的工作也表明, 氢能促进奥氏体不锈钢在沸腾 MgCl_2 中的应力腐蚀, 例如预充氢后应力腐蚀临界应力下降 20%, 相同应力下的裂纹扩展速率升高 10 倍^[8]。此外, 氢也能促进黄铜在氨水中的应力腐蚀^[9]。由于钝化膜或脱锌层引起的拉应力和应力腐蚀敏感性密切相关, 因此, 氢能提高合金应力腐蚀敏感性, 这意味着氢能提高合金钝化膜或脱锌层引起的拉应力。本文作者的目的是研究氢对黄铜脱锌层引起的应力以及对黄铜在氨水中应力腐蚀敏

感性的影响。

1 实验

试样为含 Zn 38% 的黄铜, 光滑拉伸试样的标距为 50 mm, 截面尺寸为 $0.2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (测量脱锌层应力) 以及 $0.5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ (测量应力腐蚀敏感性)。全部试样在 650°C 保温 1 h 后空冷, 表面磨光。研究氢对应力腐蚀敏感性影响时, 部分试样在 400°C , 101.3 kPa 的 H_2 中保持 50 h 后空冷。用定氢仪测出试样中氢含量为 3×10^{-6} 。研究氢对脱锌层应力影响时用电解充氢, 电解液为 1 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ g/L As}_2\text{O}_3$, 充氢电流密度为 2, 20 和 200 mA/cm^2 , 时间为 48 h。用定氢仪测量氢含量。

用慢应变速率拉伸法研究黄铜在 1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g/L CuCl}_2$ 水溶液中的应力腐蚀敏感性, $I_{\sigma} = (1 - \sigma_{\text{sol}}/\sigma_{\text{air}}) \times 100\%$, 其中 σ_{air} 和 σ_{sol} 分别是在空气中和溶液中慢拉伸时的断裂应力。光滑拉伸试样在空气中拉伸超过屈服后卸载, 如再拉伸, 则屈服应力将等于卸载时的流变应力, 这是加工硬化引起的。但是, 如空拉超过屈服卸载后, 先在上述氨水溶液中自然腐蚀 1 h 以便在表面形成脱锌层, 冲洗干燥后再在空气中拉伸, 这时其屈服应力 σ_{ys}^* 并不等于卸载前的流变应力 σ_f , 其差值 $\sigma_p = \sigma_f - \sigma_{\text{ys}}^*$ 就是脱锌层引起的附加应力^[6]。如果 $\sigma_{\text{ys}}^* < \sigma_f$, 则脱锌层产生一个附加拉应力 $\sigma_p = \sigma_f - \sigma_{\text{ys}}^*$, 它将叠加在外应力 σ 上。当其合力等于预拉伸加工硬

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50071010); 国家重点基础研究发展规划资助项目(G19990650)

[收稿日期] 2001-10-08; [修订日期] 2001-12-26

[作者简介] 褚武扬(1938-), 男, 教授。

化后位错重新增殖运动的阻力(σ_f)时,试样就屈服,相应的外应力 σ 就等于 σ_{ys}^* ,它小于 σ_f 。

2 实验结果

未充氢以及不同电流下充氢的试样在形成脱锌层前后的应力—应变曲线如图1所示。应变速率为 $4 \times 10^{-6}/s$ 。图中虚线表示空拉超过屈服后在A点卸载,实线表示卸载后在氨水溶液中自然腐蚀1h形成脱锌层,清洗、干燥后再在空气中拉伸,它在B点屈服。A、B两点应力之差就是脱锌层引起的附加应力 $\sigma_p = \sigma_f - \sigma_{ys}^*$ 。充氢和不充氢试样测出的 σ_p 如表1所示。在表1中也列出了相同电流下充氢后由定氢仪测出的氢含量 $w(H)$ 。脱锌层应力随氢含量的升高而线性升高,如图2所示。线性方程为

$$\sigma_p / \text{MPa} = 13.2 + 5.2w(H) \quad (1)$$

研究氢对应力腐蚀敏感性影响时用气相充氢,测出其氢含量为 3×10^{-6} 。

充氢和不充氢试样在空气中拉伸的断裂强度分别为 $\sigma_{air}(H) = 365 \text{ MPa}$ 和 $\sigma_{air} = 357 \text{ MPa}$,延伸率

分别为42%和43%。3种应变速率下,充氢试样应力腐蚀敏感性 I 。如表2所示。充氢和未充氢试样的应力腐蚀敏感性如图3所示。由此可知, 3×10^{-6} 的氢能使应力腐蚀敏感性升高10%。

3 讨论

自然腐蚀和应力腐蚀时,黄铜表面形成脱锌层后产生一个附加拉应力。这是由于锌的选择性溶解,使脱锌层中产生很多空位乃至空洞,从而使表层倾向收缩,但是试样中间部分不存在脱锌层,它将阻碍表层收缩,这样就会在脱锌层界面附近产生一个很大的拉应力^[10]。对 Cu_3Au 的模拟表明,脱合金层引起的应力沿试样横截面分布不均匀,在脱合金层和基体界面附近有最大拉应力。挠度法测出的脱锌层拉应力是对脱锌层厚度的平均值^[2]。本文所用方法测出的是整个试样的平均值。后者很显然比前者小。例如黄铜在不同pH值的氨水溶液中进行实验时,用流变应力差值法测出的脱锌层(或钝化膜)所引起的附加应力比挠度法测出的应力要小2~3倍^[11]。由于这个附加应力分布不均匀,在

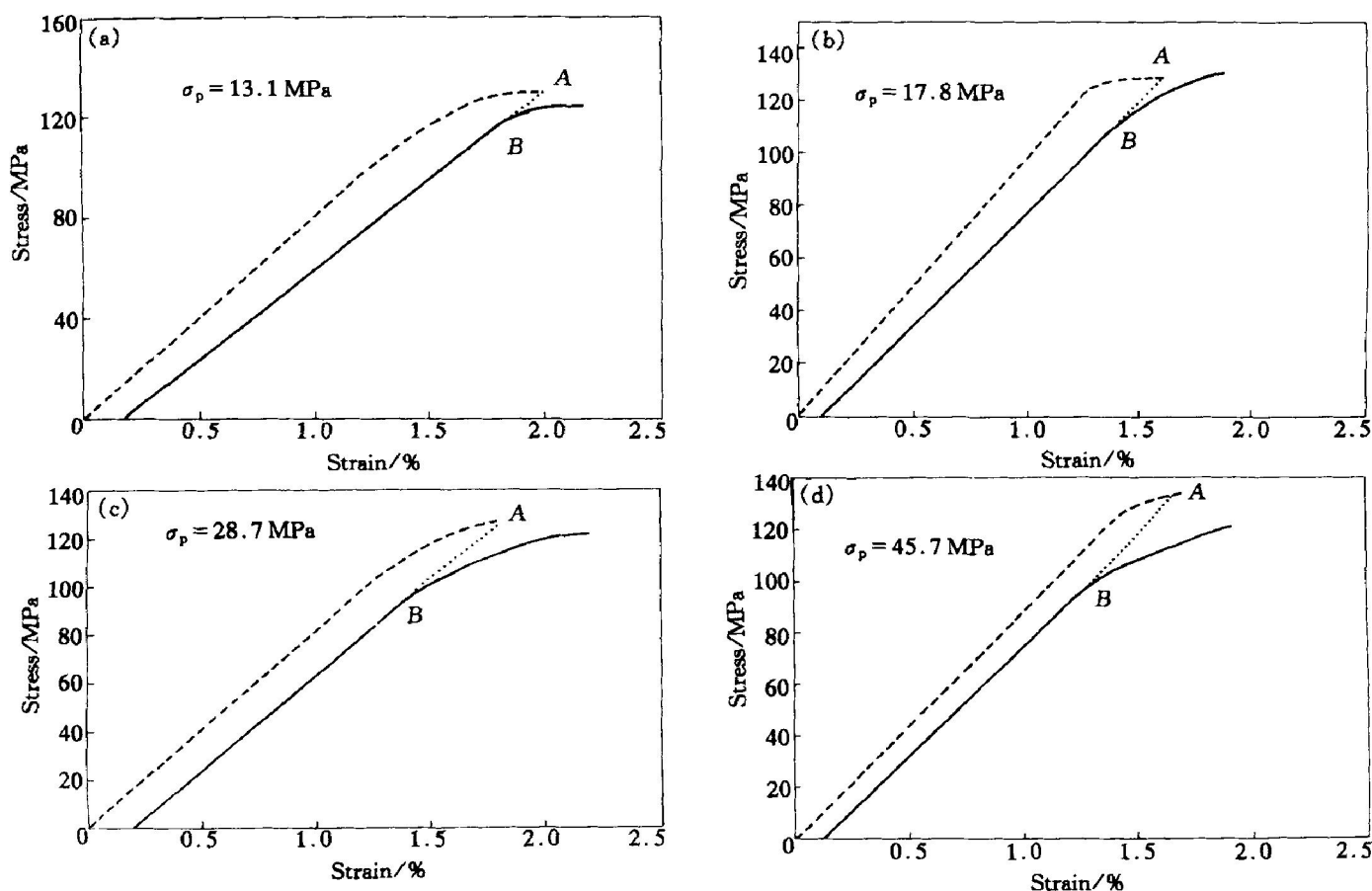


图1 未充氢和充氢量不同的黄铜试样腐蚀形成脱锌层前后应力—应变曲线

Fig. 1 Curves of stress vs strain before and after forming a dezincification layer for specimens uncharged and charged with hydrogen
(a) —Uncharged; (b) $-J = 2 \text{ mA/cm}^2$; (c) $-J = 20 \text{ mA/cm}^2$; (d) $-J = 200 \text{ mA/cm}^2$

表 1 不同氢含量试样脱锌层引起的拉应力

Table 1 Tensile stress induced by dezincification layer for specimens charged and uncharged with hydrogen

$J / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$w(\text{H}) / 10^{-6}$	σ_p / MPa
0	0	13.1
2	1.2	17.8
20	2.5	28.7
200	6.4	45.7

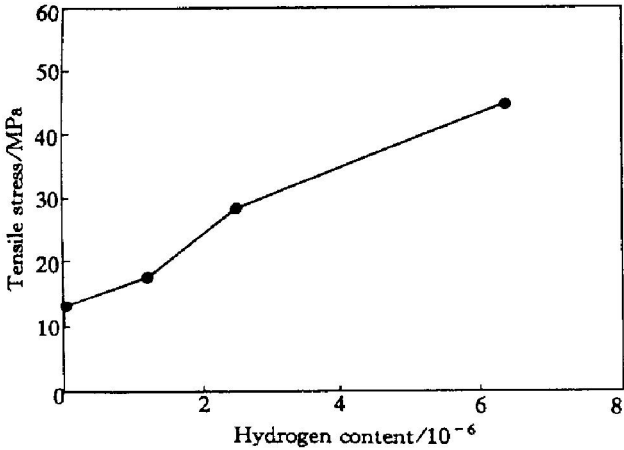


图 2 黄铜脱锌层引起的附加应力 σ_p 随氢含量 $w(\text{H})$ 变化

Fig. 2 Curve of dezincification layer-induced stress vs hydrogen content

表 2 充氢和未充氢试样应力腐蚀敏感性

Table 2 SCC susceptibility of specimens charged and uncharged with hydrogen

$\frac{d\varepsilon}{dt} / \text{s}^{-1}$	$w(\text{H}) = 0$		$w(\text{H}) = 3 \times 10^{-6}$	
	$\sigma_{\text{sol}} / \text{MPa}$	$I_o / \%$	$\sigma_{\text{sol}} / \text{MPa}$	$I_o / \%$
4×10^{-6}	132.1	63.0	108.5	70.3
1.1×10^{-6}	103.0	71.1	78.4	78.5
3.8×10^{-7}	72.1	79.8	63.1	82.2

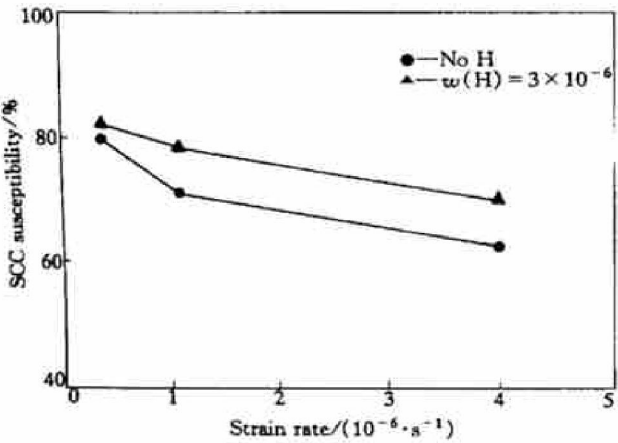


图 3 充氢和不充氢黄铜应力腐蚀敏感性随应变速率的变化

Fig. 3 SCC susceptibility vs strain rate for specimens charged and uncharged with hydrogen

界面附近的最大应力远比用挠度法测出的平均应力 (对脱锌层或钝化膜厚度求平均) 要高。故可认为腐蚀过程中局部最大附加应力为 $\alpha\sigma_p$ ($\alpha > 1$)。

在阳极溶解型应力腐蚀时, 合金表面也存在钝化膜或脱合金层, 从而在界面附近会出现一个很大的附加应力 $\alpha\sigma_p$ 。它叠加在外应力 σ 上。当合应力 $\sigma + \alpha\sigma_p$ 等于位错发射、运动的临界应力时, 就会在低的外应力下发生局部塑性变形。当腐蚀过程促进局部塑性变形发展到临界值时, 在局部 (如裂纹前方无位错区及位错塞积群前端等) 的应力集中就可等于原子键合力, 原子键断裂就会引起应力腐蚀裂纹形核, 扩展。当宏观局部应力集中 (合应力) $\sigma + \alpha\sigma_p$ 等于空拉断裂应力 σ_{air} 时就会发生应力腐蚀断裂, 这时相应的外应力就是溶液中慢拉伸的断裂应力 σ_{sol} , 即

$$\sigma_{\text{sol}} = \sigma_{\text{air}} - \alpha\sigma_p$$

(2)

根据应力腐蚀敏感性的定义 $I_o = (1 - \sigma_{\text{sol}} / \sigma_{\text{air}}) \times 100\%$, 代入式 (2) 可得

$$I_o = (\alpha\sigma_p / \sigma_{\text{air}}) \times 100\%$$

(3)

因为充氢一般将会使空拉断裂应力 σ_{air} 下降, 因此, 氢使脱锌层引起的附加应力 σ_p 升高就意味着氢使应力腐蚀敏感性 I_o 升高。实验也证明了这一点。这就是说, 氢使应力腐蚀敏感性升高的原因在于氢提高了脱锌层引起的附加应力。

4 结论

- 1) 黄铜在氨水中腐蚀形成的脱锌层会产生一个附加拉应力 σ_p , 它随试样中氢含量 $w(\text{H})$ 升高而线性升高, 即 $\sigma_p / \text{MPa} = 13.2 + 5.2 \times 10^{-6} w(\text{H})$ 。
- 2) 氢含量为 3×10^{-6} 时, 黄铜在氨水中的应力腐蚀敏感性升高 10%, 即氢能促使黄铜在氨水中的应力腐蚀。

[REFERENCES]

[1] 褚武扬, 乔利杰, 陈奇志, 等. 断裂与环境断裂 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 156- 232.
CHU Wuyang, QIAO Lijie, CHEN Qizhi, et al. Fracture and Environmental Fracture [M]. Beijing: Science Press, 2000. 156- 232.

[2] LU H, GAO K W, CHU W Y. Investigation of tensile stress induced by dezincification layer during corrosion for brass [J]. Corrosion Sci, 1998, 40: 1663- 1670.

[3] LU H, GAO K W, QIAO L J, et al. Stress corrosion

- cracking caused by passive film-induced tensile stress [J]. Corrosion, 2000, 56: 1112–1118.
- [4] GUO X Z, GAO K W, QIAO L J, et al. Stress corrosion cracking relation with dezincification layer-induced stress [J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32: 1309–1313.
- [5] GUO X Z, GAO K W, QIAO L J, et al. Stress corrosion cracking of brass in ammonia solution [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 22–25.
- [6] 胡小丽, 黄震中, 乔利杰, 等. 氢和应力对阳极溶解的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16: 187–189.
- HU Xiao-li, HUANG Zhenzhong, QIAO Lijie, et al. Effect of hydrogen and stress on anodic dissolution [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1996, 16: 187–189.
- [7] Hasegawa M, Osawa M. Anomalous corrosion of austenitic stainless steel exposed to hydrogen at high temperature and pressure [J]. Corrosion, 1980, 36: 67–73.
- [8] Qiao L J, Chu W Y, Hsiao C M. Hydrogen-facilitated corrosion and stress corrosion cracking of austenitic stainless steel of type 310 [J]. Metall Trans A, 1993, 24: 959–964.
- [9] 乔利杰, 徐荣杰, 刘 辉, 等. 氢对黄铜应力腐蚀开裂敏感性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15: 61–67.
- QIAO Lijie, XU Rongjie, LIU Hui, et al. Effect of hydrogen on susceptibility of brass to SCC [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1995, 15: 61–67.
- [10] Nelson J C, Oriani R A. Stress generation during anodic oxidation of titanium and aluminum [J]. Corrosion Sci, 1993, 34: 307–326.
- [11] Mao K, Ferrari M. On corrosion-induced stress states in binary noble metal alloys [J]. Mater Sci Eng, 1997, A232: 88–102.

Effect of hydrogen on stress induced by dezincification layer on brass

CHU Wuyang, GAO Kerwei, LIU Yaping, QIAO Lijie

(Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

[Abstract] Dezincification layer is formed on brass during corrosion or stress corrosion cracking (SCC) in ammonia solution, and an additive stress is induced in the same time. The stress induced by dezincification layer rises directly with increasing hydrogen content in specimen. The presence of hydrogen increases susceptibility of brass to SCC in ammonia solution, which shows that hydrogen increases the stress induced by dezincification layer.

[Key words] brass; hydrogen; SCC; stress induced by dezincification layer

(编辑 何学锋)