

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 30074—2013

## 用电化学技术测量金属中氢渗透 (吸收和迁移)的方法

Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique

(ISO 17081:2004, MOD)

2013-12-17 发布

2014-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 17081:2004《利用电化学技术测量氢在金属中渗透(吸收和迁移)的方法》。本标准与 ISO 17081:2004 相比存在的结构变化及其原因如下:

- 调换了第 3 章中部分术语和定义的位置,方便了对照比较;
- 合并了 5.2 中的悬置段与 5.3,保证内容连贯性;
- 调整表 2 之后的“其中  $n$  取 1~6 精度已足够”到 11.3.3 中式(6)后,为“式中: $n$  取 1~6 时,结果足够精确。”;
- 合并第 12 章 e)两段内容;
- 调整第 12 章 m)后的悬置段,合并到 l),并改为“ $C_0$  的值可通过式(1)计算得到”。

本标准做了下列编辑性修改:

- 删除了“国际标准的前言”。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

本标准起草单位:中国科学院金属研究所、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:韩薇、侯捷、王振尧、冯超。

# 用电化学技术测量金属中氢渗透 (吸收和迁移)的方法

## 1 范围

本标准规定了根据氢在金属中稳态扩散通量的测定结果评价氢在金属中吸收量以及测定氢原子在金属中的有效扩散系数和鉴别对氢可逆和不可逆捕集的方法。

本标准适用于所有可测量氢渗透的金属,用于比较金属暴露在不同环境中氢吸收能力的大小。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 24196—2009 金属和合金的腐蚀 电化学试验方法 恒电位和动电位极化测量导则

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**充氢 charging**

在无腐蚀情况下,将金属置于水溶液中,控制恒电流或恒电位,或通过气相暴露将氢原子引入金属的方法。

### 3.2

**充氢电池 charging cell**

装置中,使试样表面产生氢原子的单元,包括水溶液中充氢和气相充氢。

### 3.3

**氧化电池 oxidation cell**

从金属试样中逸出的氢原子发生氧化的单元。

### 3.4

**电流衰减 current decay**

充氢达到稳态以后,降低充氢电流而引起的氢原子氧化电流的衰减。

### 3.5

**Fick 第二定律 Fick's second law**

描述试样中氢原子浓度为位置与时间函数的二次微分方程。

注:等式 $\partial C(x,t)/t = D\partial^2 C(x,t)/\partial x^2$ 是不依赖于浓度的一维点阵扩散,相关符号见表1。

### 3.6

**氢的扩散通量 hydrogen flux**

在单位时间通过试样单位面积氢原子的量。

## 3.7

**氢吸收 hydrogen uptake**

充氢使氢原子进入金属中。

## 3.8

**可逆陷阱 reversible trap**

微观组织中的一种位置,氢原子在此逗留的时间大于在点阵位置但小于达到稳态渗透的时间。

## 3.9

**不可逆陷阱 irreversible trap**

微观组织中的一种位置,氢原子在此逗留的时间大于试验温度下氢达到稳态渗透的时间。

## 3.10

**迁移氢原子 mobile hydrogen atoms**

位于金属晶格点阵间隙和可逆陷阱的氢原子。

## 3.11

**渗透电流 permeation current**

氧化电池中测得的氢原子氧化电流。

## 3.12

**渗透通量 permeation flux**

在氧化电池中氢逸出试样的量。

## 3.13

**瞬态渗透 permeation transient**

从充氢开始直至达到稳态或改变充氢条件为止,渗透电流随时间的变化曲线。

## 3.14

**再结合抑制剂 recombination poison**

在试验环境中向充氢电池内添加用以阻止氢原子重新结合为氢分子以促进氢原子的吸收的化学试剂。

## 4 符号

表 1 列出了本标准各公式中相关符号及其定义。

表 1

符 号	定 义	单 位
$A$	在氧化电池中的试样暴露面积	$\text{m}^2$
$C(x, t)$	作为位置和时间函数的氢原子点阵浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_0$	试样充氢侧次表面氢原子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{0R}$	试样充氢侧次表面位于间隙位置和可逆陷阱中氢原子浓度之和	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$D_1$	氢原子的点阵扩散系数	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{\text{eff}}$	氢原子的有效扩散系数,根据公式 $J(t)/J_{ss}=0.63$ 确定的滞后时间计算	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$F$	法拉第常数( $F=96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
$J(t)$	随时间而变的试样氧化面上氢的渗透通量	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

表 1 (续)

符 号	定 义	单 位
$J_{ss}$	达到稳态时在试样氧化面的氢原子渗透通量	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$J(t)/J_{ss}$	归一化的氢原子渗透通量	1
$I(t)$	随时间而变的氢原子渗透电流	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$I_{ss}$	稳态氢原子渗透电流	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$L$	试样厚度	m
$t$	充氢时间	s
$t_b$	穿透时间,由瞬态渗透电流上升曲线(线性部分)外推至时间坐标轴的截点	s
$t_{\text{lag}}$	达到 $J(t)/J_{ss}=0.63$ 的时间	s
$x$	在样品厚度方向上测量的距离	m
$\tau$	归一化时间( $D_1 t/L^2$ )	1
$\tau_{\text{lag}}$	达到 $J(t)/J_{ss}=0.63$ 的归一化时间	1

## 5 原理

5.1 将待测金属试样置于充氢电池和氧化电池之间。氢原子产生于暴露于充氢电池(待研究环境)的试样表面。

5.2 在气态环境中,氢原子由吸附和分解的气体产生;在水溶液环境中,氢原子由电化学反应而形成。在上述两种情况下,一些氢原子通过金属试样扩散并在另一侧氧化电池中逸出并氧化为氢离子。

5.3 某些情况下,在制备试样过程中除去表面氧化膜后需立即在试样的一侧或双侧镀钯,充氢表面镀钯层影响其下面的试样基体内次表面的氢浓度和被测的渗透电流。钯镀层对计算扩散系数的影响可忽略不计。在气体充氢时,钯镀层尤为重要。薄膜试样氧化侧的环境和电位选择应保证金属表面是钝化的或是不腐蚀的,在氢扩散之前的背景电流是稳定的,并且比氢原子氧化电流要小。

5.4 试样在氧化电池中的电极电位应足够正,以保证氢原子的氧化动力学主要由氢原子的扩散通量所控制,即氢原子的氧化电流密度由氢原子传输过程所控制。

注 1: 试样氧化侧的钯镀层可以提高氢原子的氧化速率,与无镀钯层的试样相比,可在较低的电位下获得相应的氧化速率。

5.5 氧化电流是时间的函数,总的氧化电流包含背景电流和渗透电流。

5.6 试样的厚度  $L$  的选择通常应保证所测定的通量由氢原子体扩散所控制。

注 2: 薄试样可用于评估表面处理对氢原子进入表面的影响(吸收动力学或氧化膜中的传输)。

5.7 一般情况下,纯金属中氢陷阱的密度足够低,氢在金属中的传输由点阵扩散控制。

5.8 合金元素和显微组织(包括位错、晶界、夹杂物及沉淀相粒子)的影响,导致氢陷阱的形成,阻碍氢在金属中的传输。

在第一轮氢渗透试验中,氢原子穿过金属的传输速率可能同时受可逆的和不可逆的捕集影响。在稳态扩散状态,所有不可逆氢陷阱均为氢原子所占据。如果除去游移的氢原子,再对同一试样进行氢渗

透试验,则可就第一轮与第二轮氢渗透曲线的差别评估不可逆捕集对传输过程的影响。

在某些环境下,当达到稳态扩散后,可以改变试样充氢侧充氢条件引发试样氧化侧的氧化电流的衰减,由于衰减速率由氢扩散和可逆捕集所决定,可以用它评估第一轮氢渗透不可逆捕集对氢扩散的影响。

注 3: 可逆氢陷阱和不可逆氢陷阱可以在某特定金属中同时存在。

注 4: 对于纯金属,可以比较多轮氢渗透曲线,从原理上评估可逆捕集对氢原子扩散的影响。

注 5: 本技术适用于在充氢面能均匀产生氢原子的试样体系,不常用于发生点蚀的体系。除非充氢电池环境被设计为模拟局部点蚀环境且整个金属表面都是活性的。

5.9 本方法用于有应力加载试样时,应考虑加载程序。

## 6 试样

### 6.1 试样尺寸

试样应为板状或管状,其尺寸应保证瞬态渗透的一维扩散的分析。例如板状试样应有圆形暴露面,其半径应远大于板厚。

推荐试样的半径/厚度比为 10 : 1 或更大。若试样氧化侧的面积小于充氢侧的面积,条件可适当放松。若试样氧化侧暴露面积的半径仅为充氢侧的 90%,试样的半径/厚度比宜为 5 : 1 或更大。

如果试验结果用平面一维扩散来分析,则对于管状试样,管外径与内径之比应小于 1.1 : 1。

### 6.2 试样制备

6.2.1 显微组织的取向可能影响氢原子的渗透,应记录原始材料的形状(例如棒材)、试样相对于试料的取向和相对位置,见第 12 章。

6.2.2 试样应用下列方法之一进行制备:

- a) 电化学放电切割(EDM)+机械加工;
- b) 机械切割。

EDM 在制备薄片试样时可能将氢引入金属。尽管在 EDM 加工之后,溶解在点阵中的氢和在可逆氢陷阱中的氢可以逃逸,但氢原子可以保留在不可逆陷阱之中。产生氢原子的量和进入金属的程度取决于 EDM 工艺和金属特性,但 EDM 之后应留足够的加工余量在接下来的机械加工去除,以保证所有残余氢原子被除去。

注 1: 应给出经仔细考虑的薄片试样加工方法。

注 2: 较好的制备薄片试样的方法是精密机械切割。

6.2.3 薄片试样应加工到所要求的厚度,机械加工中应特别注意减少表面损伤。

6.2.4 试验暴露部分的试样厚度应尽可能均匀,厚度最大变化不超过 5%。

6.2.5 试样的氧化侧应机械研磨和抛光,获得可重现的光滑表面;充氢侧可用类似方法处理,经供需双方协商,也可使用其他状态的表面。

注 3: 在适当情况下,可用电化学抛光处理试样。

6.2.6 表面抛光后,应用适当的清洁方法除去残余的化学抛光剂。

注 4: 大多数情况下,用蒸馏水冲洗,然后用乙醇或无氯溶剂脱水。

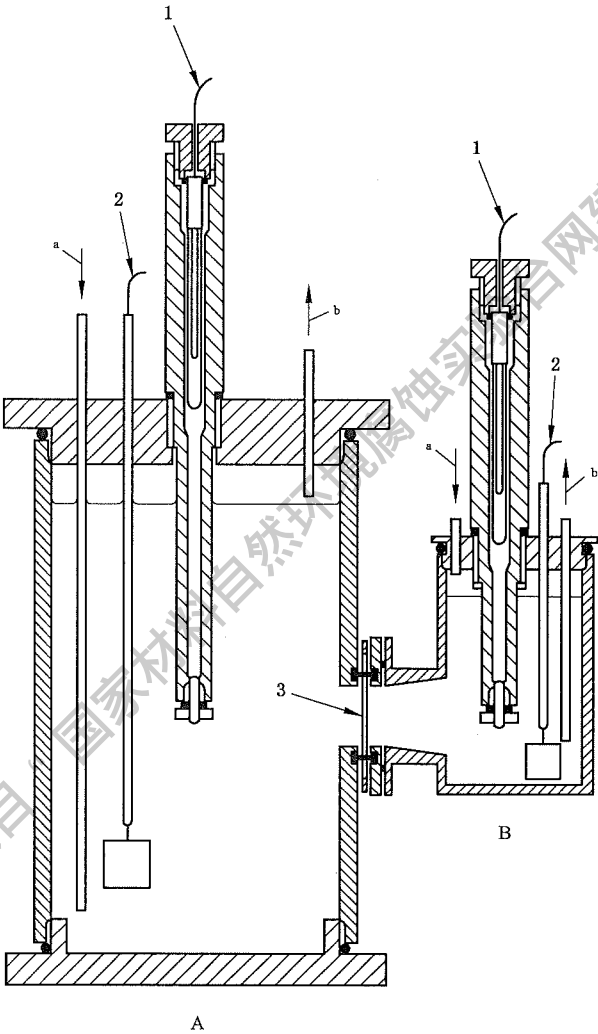
6.2.7 应至少在薄片试样暴露区的 5 个不同部位测量试样最终的厚度,将试样表面脱脂处理后,在干燥环境储存。

表面镀钯可在这一阶段进行。电化学方法镀钯可能将氢原子引入金属,影响后续的氢渗透测量。用氩离子蚀刻后再用溅射镀钯可以避免这一问题。

- 6.2.8 应选择远离工作区的适当区域制备试样的电连接点。
- 6.2.9 试样的标识应是唯一的，推荐在远离试样的试验区进行试样标识。

7 仪器

由惰性材料制作的氢渗透电池由充氢电池和氧化电池两个独立部分构成，电池中有参比电极和辅助电极(通常为铂)，见图 1。



- 说明：
- A —— 充氢电池；
- B —— 氧化电池；
- 1 —— 参比电极；
- 2 —— 辅助电极；
- 3 —— 试样；
- a —— 进气口；
- b —— 出气口。

图 1 带有双连接电极的氢渗透电池(由聚四氟乙烯制作)

密封氧化电解池侧,样品表面一般镀膜(通常用钼膜),由此引入一个新的界面,测量氢穿过此膜的通量,可以证明该新的界面不影响扩散系数的计算。

当电流较大时,采用鲁金(Luggin)毛细管来精确测定电位。为了避免屏蔽效应,鲁金毛细管的尖端距试样表面的距离要大于其直径的两倍,一般为 2 mm~3 mm。

推荐使用非金属材料制作电池。

温度在 50 °C 以上时,电池材料的溶出物(例如玻璃中的硅有微量的溶解)可能改变溶液化学成分,并影响氢的渗透。温度为 90 °C 以上时,聚四氟乙烯是一种比较合适的材料。

当必须采用金属腔体时,应选择钝化电流很小的金属材料,以确保它的溶解对溶液的影响最小,并且与金属试样之间保持电绝缘。

若在较高温度下进行试验时,应谨慎选择 O 型环材料,以减少由于密封圈老化引起的溶液污染。

参比电极的选择取决于特定的暴露条件。尽管由于环境问题,饱和甘汞电极(SCE)在一些国家今后将不允许使用,而使用 Ag/AgCl 电极时应指定 Cl 离子浓度,参比电极中的溶液应不污染试验溶液。

可用双连接参比电极避免污染溶液,或用盐桥进行远距离监测。

应使用标准电阻和数字电压表记录氧化电流(以及充氢电流),或用电流监测设备直接测量,所有仪器均应符合相关国家标准,并定期校准,常规为每年一次。电阻应以串联方式连接。

每个电池使用的恒电位仪应不接地。

## 8 试验环境

### 8.1 应根据下列原则之一选择试验环境:

- a) 与材料实际使用要求相关;
- b) 测量方便且可靠。

注 1: 附录 A 给出适合上述 b) 款体系的建议。

### 8.2 氧化电池和充氢电池中的介质环境应具有足够的纯度。

8.3 氧化电池中的电解液应用分析纯化学试剂和有足够纯度的(可按满足 GB/T 6682—2008 中三级分析实验室用水规格的)蒸馏水或去离子水配制,以避免污染。

8.4 当充氢电池的介质为水溶液时,应直接采用实际使用环境的水溶液,或按 8.3 要求的纯度在实验室配制溶液。对气相介质环境,应模拟实际使用要求的环境条件。

在某些条件下,采用高纯充氢溶液,可用适当的高分析纯等级化学试剂或经预电解纯化溶液。通过在两个铂电极之间施加电压差来实现预电解,可借助于阴极沉积清除电解液中阳离子污染物。阴极的面积应足够大,以提高清除污染离子的速率。

### 8.5 氧化电池溶液的体积(毫升)与金属暴露面的面积(平方厘米)之比应大于 20 : 1。

注 2: 当氧化电池中反应的程度相对较小时,不必使用大体积溶液。

### 8.6 在试验过程中,充氢电池中溶液的成分应保持不变。

充氢电池中溶液的体积取决于环境的特定选择和试样表面反应的程度。添加再结合抑制剂可促进氢原子进入金属,但它会随时间延长而被消耗。在某些情况下,需要一个循环补给系统。

注 3: 在氢渗透过程中,充氢溶液 pH 值的变化可能影响氢渗透曲线的形状,即使采用恒电流充氢也是如此,因为 pH 值对表面膜有影响。

8.7 在实际使用条件下,若溶液是流动的,应模拟流动条件;在所有其他条件下,试验条件应可重复,如是否采用搅拌,强力冲洗或气泡搅拌。

注 4: 充氢电解池中溶液的流动,在某些场合下可能影响局部的环境。

8.8 选择暴露于氧化电池中试样的电极电位,应保证氢原子氧化由体扩散动力学所控制,见 9.12。

8.9 在水溶液中,应选择一个代表特定使用要求的充氢侧暴露条件,包括腐蚀条件,或试验中应保持试



样的次表面氢的浓度不变。

试验中常采用恒电流充氢,为了确保氢在材料中为体扩散控制,试验中要监测充氢电位,并应使其变化尽可能小,若试验中充氢电位发生很大的变化,通常说明表面状态的变化或不稳定的边界条件,这将导致不能由确定的边界条件解释氢渗透曲线。

也可以用恒电位充氢,条件是充氢电流无明显的变化。

注 5: 在充氢侧暴露后立即调整充氢电流,且持续时间较整个瞬态渗透过程很短时,这段时间对瞬态渗透曲线的影响不大。

8.10 在每个电池中放置参比电极,应保证试样和参比电极之间有最小的电压降,见第 7 章。

8.11 由于溶液的温度对氢渗透的影响很大,充氢电池和氧化电池的温度应相同且保持不变,在试验过程中其变化不超过  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。应记录发生的任何温度变化。

注 6: 可采用温度控制室实现温度恒定。在小电解池的情况下,可将两个电池浸泡于一个热水浴中。此情况下,充氢腔溶液可用一个循环系统从溶液槽中进行连续更新,而此溶液槽中的溶液温度必须小心控制以减小试样中的温度梯度。

## 9 试验步骤

9.1 按试样光洁度要求制备试样,并测定其厚度。

9.2 配制溶液。若有进一步纯化溶液的要求,进行预电解,见 8.4。

9.3 测定溶液的 pH 值,见 10.1。

9.4 校对参比电极相对另两个标定电极的精度到 3 mV(见 GB/T 24196—2009)。

可选择参比电极的种类,但应指定电极的环境和电极溶液浓度。

9.5 使用适合的密封圈,连接好试样和两侧电池。

9.6 将溶液注入氧化电池,如果事先未除气,通入适合的惰性气体进行快速除气,将电位调到控制值。

注 1: 对 0.1 mol/L NaOH,一般选 +544 mV(SHE)作为氧化电池侧的控制电位,见 9.1。金属的氧化(钝化)电流的大小取决于不同的电池体系,但通常易于获得低于  $0.1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$  的钝化电流。

9.7 氧化电池达到稳定,并且电流值很低时,可将介质引入充氢电池。

在某些情况下,若暴露于水溶液中的试样没有明显产生氢时,可在氧化电流未达到稳定时就注入溶液。例如具有很低钝化电流的钝化体系。

若在较高温度下试验时,在充氢侧缓慢注入事先预热的溶液以减小热震,这种热震有时会令氧化电池中产生较大的钝化电流扰动。

若要求充氢溶液脱气,在将溶液注入充氢电池前须除氧,或将溶液注入充氢电池后采用强力吹气搅拌的方法快速除氧,且在整个试验中持续脱气。

9.8 启动搅拌马达(若使用),对于非钝化体系,可对试样暴露面开始进行恒电流充氢或恒电位充氢。

9.9 监测总的氧化电流(包括背底钝化电流和氢原子的氧化电流)直到达到稳定状态。

9.10 为确定体系的控制电位,应做预备试验,优化试验参数,使氧化电流达到最大。先增加氧化侧的控制电位,并监测氧化电流,当在新的电位下氧化电流有较大增加时,应逐渐增加氧化电位,直到氧化电流不再增大为止。

提高氧化电位后,电流开始增加,但由于传输动力学限制,此电流会逐渐降低到原电位的电流值,一般氧化电位不能太高,以防止氢氧根离子发生氧化的电流增加。

9.11 为区分可逆陷阱和不可逆陷阱对氢传输过程的影响,减小充氢电流到 0,并保证点阵间隙位置的氢和可逆陷阱中的氢有足够时间逸出,然后重复充氢程序。

注 2: 如果充氢侧电流减至 0,氢的氧化电流也应逐渐衰减至 0,如果不是 0,就提示充氢侧维持一个残余渗透电流,使试样中有一个残存的氢浓度梯度。这一考虑也可以用于分步增加充氢电流的情况,在氢陷阱已经被占满

的情况下(例如,在材料处理阶段),这一步骤不能检测对氢的不可逆捕集。

注 3: 充氢电流可通过提高电位或改变充氢环境来减小。

如果分析衰减电流曲线,则数学解中定义的边界条件要求在充氢侧没有发生氢的氧化或氢原子的重新结合为分子逃逸的现象。

对于某些体系,可在达到稳态渗透后,将试样取出,放置一段时间让氢逸出,然后再重复氢渗透试验。较高的温度可加快除氢速度,但要保证显微组织的稳定。试样表面可重新抛光和清洗,再重复氢渗透步骤。

9.12 除非试样厚度代表特定的使用要求,重复试验时,第 2 次试验时的试样厚度应当与初始试样厚度相同。

注 4: 随着试样厚度的增加,表面过程的影响随之下降。这些试验结果表明氢的传输受体扩散控制或表面过程控制的相对程度,如氧化膜对氢的吸收动力学或通过氧化膜时氢的扩散。

9.13 测定试验后的溶液 pH 值,见 10.1。

9.14 试样若发生明显的腐蚀,应测定试样最终的厚度。

9.15 进行重复试验,以确定测量方法的可重复性。

## 10 试验环境的控制与监测

10.1 在近中性非缓冲溶液中,pH 值可能发生变化,所以试验前后,均应测定 pH 值。

注:在恒电流或恒电位阴极充氢条件下,以强酸或强碱溶液(0.1 mol/L)为介质时,试验期间环境变化通常可忽略不计。

10.2 为可靠地解释氢渗透曲线,在试验过程中的充氢电池侧试样表面条件应保持不变。

即使是恒电流充氢,监测电极电位也是必要的,它可以显示充氢侧的表面状态变化。对恒电位充氢,监测电流变化也是必要的。

10.3 在某些应用实例中,可能产生腐蚀产物,这些表面腐蚀膜可能影响氢原子的吸收,在此条件下,简单的数学分析可能不适用于解释氢的瞬态渗透曲线。

10.4 对于通入  $H_2S$  气体的试验,应采样和测定  $H_2S$  在溶液中的含量。在溶液接触试样前,应有足够的时间使  $H_2S$  达到溶解平衡。

10.5 对于使用其他再结合抑制剂的情况,建议在测试前后分别对充氢侧溶液进行采样。每个特定试验条件至少一次采样以确定再结合抑制剂在试验中的损失程度。如有损失,在试验过程中也应采样。

## 11 结果分析

### 11.1 概述

在分析稳态或瞬态渗透电流曲线之前,要先从检测的氧化电流中减去背景电流。背景电流通常是氧化电池中的钝化电流。

### 11.2 稳态电流分析

为了计算充氢表面侧溶解于次表面点阵位置上的氢浓度,由稳态渗透电流公式:

$$J_{ss} = \frac{I_{ss}/A}{F} = \frac{D_1 C_0}{L} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$J_{ss}$ ——达到稳定态时在试样氧化面的氢原子渗透通量,单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$I_{ss}$ ——稳态氢原子渗透电流,单位为  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ;

- $A$  ——在氧化电池中的试样暴露面积,单位为  $\text{m}^2$ ;  
 $F$  ——法拉第常数( $F=96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  
 $D_1$  ——氢原子的点阵扩散系数,单位为  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ;  
 $C_0$  ——试样充氢侧次表面氢原子浓度,单位为  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  
 $L$  ——样品厚度,单位为  $\text{m}$ 。

在体扩散控制的条件下,将  $J_{ss}$  对试样厚度的倒数作图,应是线性的,前提是每次试验中溶解于充氢表面的氢浓度  $C_0$  保持不变。

对于高合金金属和多相金属,方程 1 可能不充分。在高合金金属中,基体点阵扩散系数可能不是主要因素,例如对于耐蚀钢中的铁。在多相合金中,扩散途径有多种,相应的在此情况下,应考虑多种路径的扩散。

当可逆陷阱是最重要的影响因素时,瞬态渗透满足 Fick's 第二定律时,次表面氢原子(包括点阵位置和可逆陷阱位置)浓度按照式(2)进行计算

$$J_{ss} = \frac{D_{\text{eff}} C_{0R}}{L} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $J_{ss}$  ——达到稳定态时在试样氧化面的氢原子渗透通量,单位为  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ;  
 $D_{\text{eff}}$  ——氢原子的有效扩散系数,根据公式  $J(t)/J_{ss}=0.63$  确定的滞后时间计算,单位为  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ;  
 $C_{0R}$  ——试样充氢侧次表面位于间隙位置和可逆陷阱中氢原子浓度之和,单位为  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  
 $L$  ——样品厚度,单位为  $\text{m}$ 。

注 1: 某些体系,可观察到氢渗透电流峰而不能获得稳态电流,这一现象可能缘于充氢侧材料中的空位或表面状态的变化(例如产生了腐蚀产物)。

### 11.3 瞬态渗透电流曲线分析 3

11.3.1 基于滞后时间[达到  $J(t)/J_{ss}=0.63$  的时间  $t_{\text{lag}}$ ],氢的有效扩散系数按式(3)计算:

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{6t_{\text{lag}}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- $D_{\text{eff}}$  ——氢原子的有效扩散系数,根据公式  $J(t)/J_{ss}=0.63$  确定的滞后时间计算,单位为  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ;  
 $L$  ——样品厚度,单位为  $\text{m}$ ;  
 $t_{\text{lag}}$  ——达到  $J(t)/J_{ss}=0.63$  的时间,单位为  $\text{s}$ 。

也可用式(4)计算:

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{15.3t_b} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- $D_{\text{eff}}$  ——氢原子的有效扩散系数,根据公式  $J(t)/J_{ss}=0.63$  确定的滞后时间计算,单位为  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ;  
 $L$  ——样品厚度,单位为  $\text{m}$ ;  
 $t_b$  ——穿透时间,由瞬态渗透电流上升曲线(线性部分)外推至时间坐标轴的截点,单位为  $\text{s}$ 。

11.3.2 如果扩散遵循 Fick 第二定律,则两种方法计算的扩散系数值应是一致的。

11.3.3 为验证 Fick 第二定律在氢的渗透过程中的适用性,以归一化通量形式  $[J(t)/J_{ss}]$  对归一化时间  $\tau$  的对数作瞬态渗透图,其中  $J(t)$  按式(5)计算:

$$J(t) = \frac{I(t)/A}{F} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$J(t)$ ——随时间而变的试样氧化面上氢的渗透通量,单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ;

$I(t)$ ——随时间而变的氢原子渗透电流,单位为  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ;

$A$  ——在氧化电池中的试样暴露面积,单位为  $\text{m}^2$ ;

$F$  ——法拉第常数( $F=96\,485\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

对于一个上升的瞬态渗透曲线,根据 Fick 第二定律,比较归一化氢渗透通量与归一化时间的关系

$$\frac{J_t}{J_{ss}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$J(t)$ ——随时间而变的试样氧化面上氢的渗透通量,单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ;

$J_{ss}$  ——达到稳态时在试样氧化面的氢原子渗透通量,单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ;

$\tau$  ——归一化时间,  $(D_1 t/L^2)$ 。

$n$  取 1~6 时,结果足够精确。

采样数据见表 2。

表 2

$\tau$	$J(t)/J_{ss}$
$3.0 \times 10^{-2}$	$1.57 \times 10^{-3}$
$4.0 \times 10^{-2}$	$1.09 \times 10^{-2}$
$5.0 \times 10^{-2}$	$3.40 \times 10^{-2}$
$6.0 \times 10^{-2}$	$7.14 \times 10^{-2}$
$7.0 \times 10^{-2}$	$1.20 \times 10^{-1}$
$8.0 \times 10^{-2}$	$1.75 \times 10^{-1}$
$9.0 \times 10^{-2}$	$2.34 \times 10^{-1}$
$1.0 \times 10^{-1}$	$2.93 \times 10^{-1}$
$1.2 \times 10^{-1}$	$4.06 \times 10^{-1}$
$1.6 \times 10^{-1}$	$5.91 \times 10^{-1}$
$2.0 \times 10^{-1}$	$7.23 \times 10^{-1}$
$2.4 \times 10^{-1}$	$8.13 \times 10^{-1}$
$2.8 \times 10^{-1}$	$8.74 \times 10^{-1}$
$3.5 \times 10^{-1}$	$9.37 \times 10^{-1}$
$4.5 \times 10^{-1}$	$9.76 \times 10^{-1}$
$5.5 \times 10^{-1}$	$9.91 \times 10^{-1}$
$7.0 \times 10^{-1}$	$9.98 \times 10^{-1}$
$9.0 \times 10^{-1}$	1.0

若归一化的瞬态渗透曲线比 Fick 第二定律理论预期的曲线陡,说明氢陷阱对氢扩散影响较大。此情况下可用式(3)计算有效扩散系数。但这时用式(3)并没有理论基础,因为瞬态渗透曲线的陡度大提示有效扩散系数随时间而变化。因此用  $t_{\text{lag}}$  和  $t_b$  计算的扩散系数值将不同。为方便比较,推荐用  $t_{\text{lag}}$  计算。

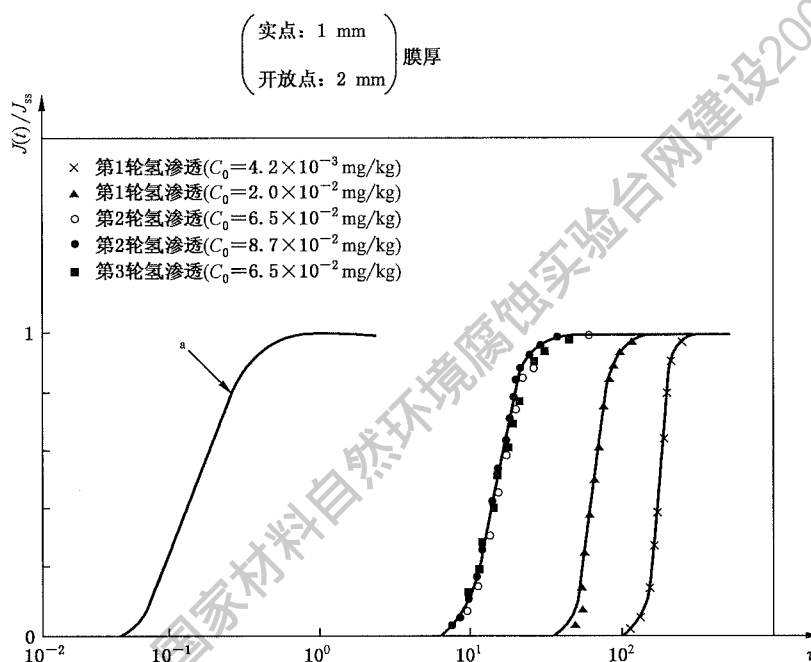
注 2: 若瞬态渗透曲线没有 Fick 第二定律预期的曲线陡,通常显示表面条件不稳定。

当瞬态渗透曲线有峰出现时,见 11.2 注 1,提示也可能有效扩散系数随时间而变,这时分析是不确定的。但经验上仍可用  $J(t)/J_{ss}=0.63$  估计有效扩散系数。

11.3.4 若是体积扩散控制,对同一个试样,随着厚度的增加,11.3.2 和 11.3.3 应是可重复的。 $C_0$  保持不变时, $D_{eff}$  值的一致性可确定是以体扩散控制为主的传输过程。

11.3.5 为评价可逆陷阱和不可逆陷阱对氢的捕集程度,可将第一轮瞬态渗透曲线与第二轮瞬态渗透曲线进行比较。

若第一轮瞬态渗透曲线达到稳态时间比第二轮瞬态渗透曲线达到稳态时间长,则第一轮归一化的渗透曲线将出现在较长时间的区间段内(见图 2),由此可推断材料中存在不可逆陷阱,并影响氢的渗透。



说明:

<sup>a</sup> 点阵扩散。

注: 结果显示对氢有不可逆的捕集(第一轮瞬态渗透曲线),且第一轮瞬态渗透曲线依赖于充氢条件( $C_0$  的值)。可见他们比点阵扩散(Fick 第二定律)时间上有延迟,曲线相对要陡。而第二轮和第三轮瞬态渗透曲线类似,并与试样的厚度无关。

图 2 BS 970 410S21(EN 10088-3)不锈钢在 77℃ 酸性 NaCl 溶液中的上升段瞬态渗透曲线

11.3.6 在没有空位形成时,第二轮和之后的氢渗透曲线所计算的  $C_0$  值应当相同。

注 3: 若第二轮及后续的氢渗透曲线的陡度比 Fick 第二定律理论计算的曲线大,则对这些曲线进行分析,可定量计算可逆陷阱结合能和可逆陷阱密度。这一分析十分重要,它涉及质量守恒条件下的数值解,包括氢陷阱的占据、合并以及它们对氢扩散和对氢可逆捕集等一系列过程。

若第一轮瞬态渗透曲线比 Fick 第二定律曲线陡,应同时考虑可逆陷阱和不可逆陷阱起的作用,这时应进行数值解。

在分析由分步充氢试验所获得的结果时,应考虑初始氢扩散通量(一个简单的减法可能并不合适)。

## 12 试验报告

试验报告应包含以下信息:

- a) 本标准号；
- b) 试料规格、形状、化学成分和热处理状态；
- c) 试样相对于试料的取向和相对位置；
- d) 试样制备方法；
- e) 试样的暴露面积和平均厚度。试验后，若试样厚度有变化，也应记录试验后试样的平均厚度；若厚度分布（见 6.2.4 和 6.2.7）在推荐值以外，应记录单个测量值；
- f) 环境室以及充氢电池和氧化电池中溶液的体积；对于气相充氢，充气单元气体压力和气体的纯度；
- g) 两侧电池中初始溶液的成分，溶剂的纯度及化学成分；充气程度、流动条件、温度，适合采样区（见 10.1）的 pH 值及其变化后的最终值；含有  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液中试验， $\text{H}_2\text{S}$  的起始浓度和最终浓度；
- h) 氧化电池相对标准氢电极的电极电位，或相对其他参比电极的电位，如饱和甘汞电极（SCE）或在 25 °C 下银/氯化银电极；电极溶液和溶液浓度；
- i) 充氢电池侧的电化学条件及试验中的任何变化，例如：在恒电流充氢中的电极电位明显变化；
- j) 使用的重复瞬态充氢方法；
- k) 试验后样品的表面形貌（若与初始条件相比有明显变化）；
- l) 背景电流密度，稳态渗透电流密度或  $C_0$  值； $C_0$  的值可通过式（1）计算得到。
- m) 相对 Fick 第二定律预期的曲线，瞬态渗透电流曲线的形状，以及观察到的峰。

报告中宜包括有效扩散系数，记录测量方法，包括结果的改变以及  $J(t)/J_{ss}$  或者  $I(t)/I_{ss}$  相对  $t$  或  $\tau$  的代表性试样。

附 录 A  
(资料性附录)  
特定合金的推荐试验环境

### A.1 总述

本附录给出适用于氢在合金材料本体中的扩散和捕集的检测方法的示例,包括针对这些合金体系的可靠的数据范围和可用的试验经验。

### A.2 不锈钢

#### A.2.1 马氏体不锈钢

两个电解池都应注入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,氧化电池侧的电位应设在 +544 mV(SHE), 接近  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  阴极充氢电流可用来产生氢。当达到稳态时,充氢侧表面电位应置于 +544 mV(SHE)。待渗透电流减小至钝化电流,应重新开始第二轮瞬态渗透。

交替进行阴极极化充氢也包括在充氢电池侧使用酸性的 0.5 mol/L NaCl 溶液可产生更高  $C_0$  值和更大的渗透电流。pH 值为 2.6 时,氧化膜迅速溶解,腐蚀电流诱发充氢。接下来可将试样取出,置于 80 °C 下烘烤出游移的氢后再进行下一轮瞬态渗透。

如果是铁素体不锈钢,扩散率相对较高,在 20 °C 时,试样厚度应大于 250  $\mu\text{m}$ ,在 80 °C 时,推荐厚度约为 1 mm。

#### A.2.2 铁素体-奥氏体双相不锈钢

两个电解池都应注入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,氧化电池侧的电位应置于 +544 mV(SHE), 接近  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  阴极充氢电流可用来产生氢原子。在进行下一轮阴极充氢前,可将充氢侧表面电位置于 +544 mV(SHE)。

在 20 °C 时,试样厚度应接近 100  $\mu\text{m}$ ; 80 °C 时试样厚度应接近 200  $\mu\text{m}$  或者更大。

#### A.2.3 奥氏体不锈钢

试验条件应与 A.2.2 相同。由于氢在奥氏体钢中扩散率很低,因此推荐试验温度为接近 80 °C。样品厚度取决于试验温度,由于缺少数据对这类合金不能给出推荐值。但试验初期可采用铁素体-奥氏体双相不锈钢厚度的推荐值。

### A.3 镍基合金

试验条件应与 A.2.2 相同。

面心立方合金中的氢扩散率比体心立方合金小,试验宜在较高的温度下进行(如:80 °C)。通常在 80 °C 时,纯镍试样的推荐厚度为 200  $\mu\text{m}$  或更大;对合金 600, X-750 和 718,试样厚度为 100  $\mu\text{m}$  或更大。

## A.4 碳钢、碳锰钢和低合金钢

推荐氧化电池侧的溶液为 0.1 mol/L~1 mol/L NaOH, 电极电位置于 300 mV(SCE)。

若不模拟实际使用条件时, 在近中性的溶液中, 阴极极化充氢条件应保证测定扩散率和捕集参数的可重复性。在其他环境中充氢, 例如 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中充氢, 发现存在一个瞬态不稳定的表面, 此时瞬态渗透电流曲线的陡度通常比 Fick 定律的理论曲线低, 并且重复性不好。由于稳定状态的缓慢漂移, 瞬态渗透曲线可被延长。在酸性环境下试样表面会产生空位, 并且在瞬态渗透电流曲线上出现峰, 后者使分析变得十分困难。

若试样厚度合适, 在充氢表面应预镀钯, 可减小在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液阴极充氢时瞬态渗透时表面条件的变化, 并使瞬态渗透曲线可重复。

低合金钢的有效扩散率随着材料的成分和微观组织不同而有数量级的变化, 也不能给出一般的试样厚度推荐值。在 20 °C 下试验, 试样的厚度范围可在 1.0 mm 到数毫米。

低合金钢在含有  $H_2S$  的水溶液充氢能够得到较高的渗透电流, 随着样品厚度不同, 由于增加了氢原子的氧化反应效率, 氧化侧表面的钯涂层可提高数据的可重复性。

几种钢的有效的试验条件示例如下:

示例 1: 3.5% Ni-Cr-Mo-V

——脱气的 3.5% NaCl 溶液;

——充氢电流 =  $0.06 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;

——试样厚度 1 mm 和 2 mm。

示例 2: BS 4360 50D

——脱气的 3.5% NaCl 溶液;

——充氢电流 =  $0.06 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;

——试样厚度 4 mm。

或者:

——脱气的 0.1 mol/L NaOH 溶液;

——充氢电流 =  $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;

——试样厚度 2 mm 和 3 mm(充氢面镀钯)。

示例 3: AISI 4340;

——脱气的 0.1 mol/L NaOH 溶液;

——充氢电流 =  $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;

——试样厚度 1 mm 和 2 mm(充氢面镀钯)。

不同材料厚度的变化反映了有效扩散系数的不同, 较厚的样品更适合扩散系数较高值的钢。充氢条件也会影响到对厚度的要求。



参 考 文 献

- [1] GB/T 10123—2001 金属和合金的腐蚀 基本术语和定义
  - [2] EN 10088-3 不锈钢 第3部分：一般用途的半成品、钢棒、轧制线材和型钢的交货技术条件
- 

用于支撑国家重大项目“国家材料自然环境腐蚀实验台网建设2005DKA10400”

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
用电化学技术测量金属中氢渗透  
(吸收和迁移)的方法  
GB/T 30074—2013

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

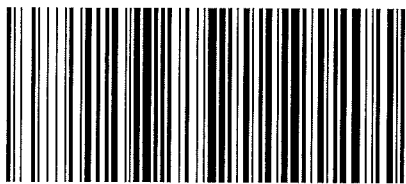
\*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 31 千字  
2014年5月第一版 2014年5月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-48879 定价 21.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107



GB/T 30074-2013