

CP 腐蚀与防护全书

应力作用下的金属腐蚀

应力腐蚀 • 氢致开裂 • 腐蚀疲劳 • 摩耗腐蚀

中国腐蚀与防护学会 主编

肖纪美 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本分册主要阐述了金属材料的应力腐蚀、氢致开裂、腐蚀疲劳和摩擦腐蚀的原理、发展规律和破坏机理；分别从力学、电化学及金属学角度分析应力、腐蚀及金属内部结构的影响，最后总结出防护措施。书中列举了许多工业生产的腐蚀破坏实例。本书提供了丰富的数据、图线资料，并突出介绍了分析和处理问题的方法。该书内容广泛，具有知识性、教育性和实用性。

本书可供从事金属材料、化工、石油石油化工、电力设备、海洋工程、宇航结构等有关设计、制造、维护、管理以及从事腐蚀与防护的工程技术人员及大专院校师生参考。

该书由吴荫顺审阅。

腐 蚀 与 防 护 全 书

应 力 作 用 下 的 金 属 腐 蚀

应力腐蚀·氢致开裂·腐蚀疲劳·摩擦腐蚀

中国腐蚀与防护学会 主编

肖纪美 编著

责任编辑 李全清

封面设计

化学工业出版社发行

北京市东城区校场口大街

化学工业出版社印刷厂印刷

各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $15^{1/4}$ 字数414千字
1990年4月第1版 1990年4月北京第1次印刷

印 数 1—2,420

ISBN 7-5025-0865-9/TQ·394

定 价：10.50元

序

腐蚀与防护科学是本世纪30年代发展起来的一门综合性的技术科学，目前已成为一门独立的学科，并正在不断的发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各个部门，给国民经济带来巨大的损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2~4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。因此，全面普及腐蚀科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前急待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述了腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》编写工作曾得到腐蚀与防护领域许多专家、工程技术人员及其所在单位领导的热情协助和大力支持，对此，表示衷心地感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书》编委会

1987.2

《腐蚀与防护全书》编委会成员

主任委员： 肖纪美

副主任委员： 石声泰 曹楚南 朱日彰

杨永炎 郭长生

顾问： 张文奇 李 苏 沈增祚

委员（按姓氏笔划序）：

火时中 王广扬 王正樵 王光雍 许维钧

刘国瑞 刘翔声 朱祖芳 杜元龙 杜发一

宋诗哲 劳添长 李兴濂 李志清 李铁藩

吴宝琳 吴荫顺 杨文治 杨 武 杨熙珍

杨 璋 张其耀 张承濂 顾国成 徐乃欣

徐兰洲 徐克薰 袁玉珍 傅叔和 曹宪焯

褚武扬 虞兆年 黎樵 戴新民

编辑组： 吴荫顺 王光雍 褚武扬 袁玉珍

李志清 刘 威

前 言

化学介质在应力的协同作用下，对于金属构件会导致特殊的腐蚀破坏现象，例如：（1）应力腐蚀，（2）氢致开裂，（3）腐蚀疲劳，（4）摩耗腐蚀。对于这四种现象，《腐蚀与防护全书》原拟分为四册书介绍；考虑到疲劳时的交变载荷以及摩擦时相对运动的法向载荷只是使应力的类型有所改变，而氢致开裂与水溶液中应力腐蚀密切相关，氢气也是一种腐蚀介质；为了避免不必要的重复，并在对比中认识有关现象的异同，将上述四类应力作用下的腐蚀现象合并为一书处理，简名为“应力作用下的金属腐蚀”。

本书对于应力作用下的每一类金属腐蚀问题；首先，针对广泛的腐蚀工作者介绍必要的材料知识，针对广泛的材料工作者介绍必要的腐蚀知识；然后，从表象规律到现象机理；最后总结提出防护措施。在不同的章节，采用不同的处理方法，希望这些方法具有较长远参考意义。

全书共分八章。第1章为引论，采用历史、逻辑、系统三种分析方法，引入本书的体系。

第2到第4章讨论了狭义的应力腐蚀问题，采用一般与特殊相结合的方法。在第2章，从力学、电化学及金属学三方面，分别讨论应力、腐蚀及金属内部结构的影响规律及机理，并从“金属”、“应力”、“腐蚀”三方面，示例地讨论了抑制措施。第3章讨论了钢的应力腐蚀；首先介绍腐蚀特征；然后，分析低碳结构钢，中、高强度结构钢及不锈钢的典型应力腐蚀问题。第4章讨论了铜、铝、钛、镍、镁合金的典型应力腐蚀问题，并在图4-81汇集比较了各种应力腐蚀系统的断裂机理及其主要断裂形态。

第5及第6章讨论了氢致开裂问题。第5章首先分析了氢在金属中的基本行为：相图，输运，扩散，渗透，氢致各种变化——化学变化、结

构变化、形变。然后，从氢致开裂的推动力及阻力两方面讨论各种机理。第6章讨论了氢致开裂的各种实际问题：高温氢蚀；结构钢的氢鼓泡、白点及铸铝的针孔；三类氢脆。图6-69总结了各类氢致开裂实际问题之间的关系——从氢源及氢在材料中的状态理解各种氢致材料性能退化及开裂现象。

第7章扼要讨论腐蚀疲劳问题，这种应力腐蚀的应力是循环变化的。第1节引入概念、参量及分析方法；第2节从整体上综合讨论腐蚀疲劳寿命，介绍了交变载荷下的形变与断裂，分析了低周疲劳及高周疲劳的影响因素；第3节分别讨论了浅裂纹及深裂纹门槛值的模型，必须分别引入“内在缺陷”及“闭合效应”两个概念；第4节讨论了腐蚀疲劳裂纹的形成和扩展，介绍了腐蚀与疲劳的简单叠加模型，讨论了影响腐蚀疲劳裂纹扩展的外因和内因。第5节在总结前四节的基础上，提出延寿措施。

第8章简要地介绍另一类广义的应力腐蚀问题——摩耗腐蚀，这时，应力来源于摩擦时相对运动的法向载荷；有些载荷还是高频振动的，另一些载荷的速度又是很大的。本章第1节至第3节从现象、影响因素到抑制措施分别讨论了微动腐蚀、冲击腐蚀和空泡腐蚀三类问题。

本书介绍的知识以及处理这些知识的方法，已如上述；考虑本书的实用性，除对于各类应力腐蚀问题总结提出抑制或延寿措施外，并以汽轮机叶轮飞裂及飞机起落架的高强螺栓开裂为例，说明应力腐蚀失效分析的断裂力学方法（第3章第2·1·4节及3·2·4节）。

本书为《腐蚀与防护全书》中的一个分册，为了便于读者选阅，提供了详细的目录，代替索引。

编写全书的学科分册，是作者的初步尝试。由于水平及时间的限制，错误难免，敬请专家和读者指正。

肖纪美

1988年7月

北京科技大学

目 录

第1章 引论	1
1. 历史回顾	1
2. 逻辑分析	2
3. 本书体系	5
第2章 应力腐蚀断裂——一般原理	7
1. 应力——力学因素	7
1.1 应力来源	7
1.2 工程参量	8
1.3 工程估算	10
1.4 局部力学环境	10
1.4.1 缺口试样	11
1.4.2 I型裂纹试样	11
1.4.3 II型裂纹试样	14
1.4.4 III型裂纹试样	14
2. 腐蚀——电化学因素	15
2.1 闭塞电池——裂纹化学	15
2.2 电位影响	17
2.2.1 电位-pH图	17
2.2.2 极化曲线	18
3. 金属断裂——金属学因素	22
4. 机理	25
4.1 阳极溶解机理	27
4.1.1 沿晶断裂	27
4.1.2 穿晶断裂	31
4.2 氢致开裂机理	42
4.2.1 概念	42
4.2.2 概貌	47
4.3 机理的区分	50

5. 抑制措施	53
5.1 金属	54
5.2 应力	55
5.3 腐蚀	55
第3章 钢的应力腐蚀	57
1. 腐蚀特征	57
2. 低碳结构钢的应力腐蚀	58
2.1 碱脆	59
2.1.1 规律	59
2.1.2 机理	65
2.1.3 抑制措施	67
2.1.4 汽轮机叶轮的飞裂	67
2.2 硝脆	72
2.2.1 介质因素	72
2.2.2 金属学因素	74
2.2.3 机理和抑制措施	81
2.3 其他介质	82
2.3.1 液氨	82
2.3.2 碳酸盐	87
3. 高强度及中强度结构钢的应力腐蚀	91
3.1 强度	91
3.2 近中性的水溶液	96
3.2.1 规律	96
3.2.2 机理	101
3.2.3 抑制措施	104
3.2.4 飞机起落架螺栓的断裂	106
3.3 含硫化氢的水溶液	114
3.3.1 现象	114
3.3.2 机理	117
3.3.3 介质因素	118
3.3.4 材料因素	124
3.3.5 抑制措施	127
4. 不锈钢的应力腐蚀	131

4.1 不锈钢的耐蚀性	131
4.1.1 耐蚀性	131
4.1.2 不锈钢	132
4.2 阳极溶解型——热浓氯化物水溶液	137
4.2.1 机理及规律	138
4.2.2 抑制措施	148
4.3 阳极溶解型——其他介质	152
4.3.1 含微量氯化物或水和氧的高温水	152
4.3.2 热浓碱溶液	155
4.3.3 硫酸	162
4.3.4 连多硫酸	167
4.4 氢致开裂型——马氏体不锈钢	170
4.4.1 机理	170
4.4.2 规律	171
第4章 有色合金的应力腐蚀	176
1. 铜合金的应力腐蚀	176
1.1 铜合金的耐蚀性	176
1.1.1 耐蚀性	176
1.1.2 铜合金	179
1.2 黄铜的季裂	182
1.2.1 现象与规律	182
1.2.2 机理	189
1.2.3 抑制措施	193
1.3 铜合金的其他应力腐蚀	195
1.3.1 穿晶断裂的黄铜氨脆	195
1.3.2 其他铜合金的应力腐蚀	200
2. 铝合金的应力腐蚀	206
2.1 铝合金的耐蚀性	207
2.1.1 耐蚀性	207
2.1.2 铝合金	209
2.2 沉淀与硬化	215
2.2.1 沉淀	217
2.2.2 硬化	219

2.3 局部腐蚀	219
2.4 应力腐蚀断裂参量	222
2.5 Al-Cu-Mg (2000系) 合金的应力腐蚀	222
2.5.1 规律	222
2.5.2 机理	224
2.6 Al-Zn-Mg-Cu(7000系) 合金的应力腐蚀	225
2.6.1 规律	225
2.6.2 机理	228
2.7 Al-Mg(5000系) 合金的应力腐蚀	233
2.8 抑制措施	235
3. 钛合金的应力腐蚀	237
3.1 钛合金的耐蚀性	239
3.1.1 耐蚀性	239
3.1.2 钛合金	239
3.2 盐水溶液中的应力腐蚀	246
3.2.1 规律	246
3.2.2 机理	256
3.3 甲醇及含氯离子的甲醇中应力腐蚀	258
3.3.1 现象	258
3.3.2 机理	259
4. 其他有色合金的应力腐蚀	260
4.1 镍合金的应力腐蚀	260
4.1.1 镍合金的耐蚀性	260
4.1.2 高温碱液及高温纯水中应力腐蚀	262
4.2 镁合金的应力腐蚀	269
4.2.1 镁合金的耐蚀性	269
4.2.2 水溶液中的应力腐蚀	272
5. 总结	277
5.1 方法论	277
5.2 现象对比	278
第5章 氢致开裂——基本行为	280
1. 相与相图	281
1.1 溶液与固溶体	281

1.1.1 溶解度曲线——热力学处理	281
1.1.2 影响因素——物理分析	282
1.2 氢化物	285
1.2.1 结构	286
1.2.2 稳定性	290
1.3 亚稳相	293
2. 输运与富集	297
2.1 陷阱	297
2.2 扩散	298
2.3 渗透	303
3. 氢致材料变化	304
3.1 化学变化	304
3.2 结构变化	307
3.2.1 电子结构	309
3.2.2 马氏体转变	312
3.2.3 脱溶沉淀	315
3.3 形变和断裂——氢致滞后塑性和开裂(HIDP-C)	317
4. 能量分析	319
4.1 氢压理论	319
4.2 弱键理论	320
第6章 氢致开裂——实际问题	321
1. 概述	321
2. 结构钢的氢蚀	325
2.1 高温高压的氢蚀	326
2.1.1 现象与机理	326
2.1.2 抑制措施	330
2.2 低压高温的氢蚀	336
2.2.1 物理图象	336
2.2.2 实验研究和理论分析	337
2.3 脱碳与开裂	343
2.4 有关问题	346
3. 氢鼓泡及白点	347
3.1 氢鼓泡	347

3.1.3 现象及机理	347
3.1.2 试验方法和影响因素	349
3.1.3 抑制措施	356
3.2 白点	358
3.2.1 现象与原因	358
3.2.2 抑制措施	360
3.3 有关问题	365
3.3.1 铸铝件的针孔	365
3.3.2 氢压问题	367
4. 氢脆	369
4.1 可逆的内氢脆	369
4.1.1 概念	369
4.1.2 试验方法	371
4.1.3 高强度钢	373
4.1.4 低碳低强度钢	381
4.1.5 不锈钢	383
4.1.6 其它面心立方合金	390
4.2 环境氢气脆化	393
4.2.1 过程分析	393
4.2.2 表象规律	395
4.2.3 氢脆机理	400
4.3 氢化物脆化	404
4.3.1 表象规律	405
4.3.2 脆化机理	407
5. 总结	411
第7章 腐蚀疲劳	413
1. 引论	413
1.1 概念	413
1.2 参量	413
1.2.1 光滑试样	414
1.2.2 缺口试样	415
1.2.3 裂纹试样	416
1.3 系统	418

2. 腐蚀疲劳寿命.....	418
2.1 交变载荷下的形变与断裂.....	418
2.1.1 应力-应变曲线.....	418
2.1.2 应变寿命曲线.....	423
2.2 影响腐蚀疲劳寿命的因素.....	427
2.2.1 低周疲劳.....	428
2.2.2 高周疲劳.....	429
3. 阈值.....	437
3.1 浅裂纹.....	437
3.1.1 模型.....	437
3.1.2 数据.....	438
3.2 深裂纹.....	440
3.2.1 影响因素.....	440
3.2.2 模型.....	443
4. 裂纹的形成及扩展.....	445
4.1 裂纹的形成.....	445
4.2 影响裂纹扩展的因素.....	446
4.2.1 外因.....	446
4.2.2 内因.....	449
5. 延寿措施.....	450
第8章 磨损腐蚀.....	454
1. 微动腐蚀.....	454
1.1 现象与机理.....	454
1.2 抑制措施.....	456
2. 冲击腐蚀.....	457
2.1 现象及影响因素.....	457
2.2 抑制措施.....	460
3. 空泡腐蚀.....	461
3.1 现象及影响因素.....	461
3.2 抑制措施.....	463
参考文献.....	464

第1章 引 论

1. 历史回顾

十九世纪后期，人们发现黄铜弹壳在贮存过程发生开裂，严重地影响了军事行动。研究表明：裂纹形貌类似干燥的木材 (seasoned wood)，而最易出现在夏季季风期 (monsoon season)，一语双关，将这种现象叫作“Season Cracking”，译为“季裂”。研究结果进一步查明：在制造过程中，弹壳具有残余应力；在贮存过程中，这种弹壳在含有氨离子的潮湿空气中开裂；这是一种应力腐蚀开裂 (Stress Corrosion Cracking, 简称为SCC) 现象。黄铜冷凝管也有类似的SCC。两次世界大战之间，对 α 黄铜的SCC研究做了大量的工作，在第一次国际会议 (1944年) 中，约50%的论文报道这方面的研究成果^[1]。

十九世纪末期，人们发现铆接的蒸汽锅炉的爆炸是由于“碱脆” (caustic embrittlement)，即锅炉用水由于软化处理而含有碱，经反复的蒸发和凝聚，在铆钉与锅炉壳体的缝隙富集足够的碱，由于应力的协同作用而引起爆炸。人们在这个问题的命名上，突出了化学介质在开裂及断裂中的作用。

自从奥氏体不锈钢引入化学工业以来，就发现在热浓氯化物水溶液中的应力腐蚀开裂问题，从30年代开始，这方面的研究，一直十分活跃。

十九世纪后期，人们在学术会议上已报道了高强钢的氢脆现象，本世纪20年代已报道高强铝合金在海水中的应力腐蚀问题，直到50年代，由于航空、航天、航海等工业的需要，十分活跃地研究这两类材料的应力腐蚀。酸性油气田的开发，促进了钢材在硫化氢介质中应力腐蚀的研究。

即使耐蚀性很好的钛合金，在50年代及60年代也先后发现各类介质中的应力腐蚀。在1886年，含铜及银的金合金的冷拔丝在三氟

化铁的水溶液中也有SCC敏感性 ([7]p.2)。

因此，应力腐蚀导致开裂或断裂的现象是十分广泛的，是工程结构失效的一种重要原因。表1-1列出发生SCC的材料-介质系统，可供参考。文献[1]至[10]示例地列出一些重要的国际会议文集及专著，比较它们，可以理出近四十余年来人们对于金属材料应力腐蚀问题认识的进展。

表 1-1 发生SCC的材料-介质系统①

合 金	化 学 介 质	合 金	化 学 介 质
铝合金	氯化物 潮湿的工业大气 海洋大气	高强度低合金钢 不锈钢 奥氏体不锈钢	氯化物 沸腾的氯化物 沸腾的氢氧化物
铜合金	铵离子 氨	铁素体和马氏体 不锈钢	连多硫酸 氯化物
镍合金	热浓氢氧化物 氢氟酸蒸气	马氏体失效钢	反应堆冷却水 氯化物
低碳钢	沸腾的氢氧化物 沸腾的硝酸盐 煤干馏的产物	钛合金	氯化物 甲醇
石油用钢	硫化氢和二氧化碳		温度高于288℃的固体 氯化物

①文献[10]p.240; 详见文献[4]p.5~7.

2. 逻辑分析

通过定义和划分这两种逻辑方法，可以分别明确概念的内涵和外延。不必涉及机理，可从宏观现象、顾名思义地定义应力腐蚀开裂（或断裂）如下：

“应力与化学介质协同作用下引起的金属开裂（或断裂）的现象，叫作金属应力腐蚀开裂（或断裂）”。……………（1-1）在这里，“开裂”及“断裂”分别对应于“Cracking”及“fracture”，前者突出开始出现裂纹，而后者包括从裂到断，似可通用，因问题而异；不必拘泥于直译英文，可不必强调一致。

这个定义强调了“协同”作用，而不是简单的同时作用，应力与

腐蚀的破坏作用不是简单的叠加。如果是较严重的均匀腐蚀，则构件或试样的截面积逐渐减小，使真实应力逐渐增加，终于达到材料的断裂强度而断裂。如果有较严重的晶间腐蚀，则晶间的结合力将会降低，外加的应力只是促进这种破坏，终于使残余的晶间结合力不再能承受外力而沿晶断裂。对于这两种简单情况的“应力腐蚀”可以分别采取增加构件的尺寸（或选用更耐蚀的材料）及防止晶间腐蚀来解决。这两种情况一般不叫作应力腐蚀。定义（1-1）所指的（狭义的）应力腐蚀是一种较为复杂的现象：当应力不存在时，腐蚀甚微；施加应力后，经过一段时间，金属会在腐蚀并不严重而应力又不够大的情况下发生断裂。

已发现的应力腐蚀系统有如下三个主要特征，分别对应于应力、腐蚀及断裂：

（1）必须有应力，特别是拉伸应力分量的存在。拉伸应力愈大，则断裂所需的时间愈短。断裂所需应力，一般都低于材料的屈服强度。

（2）腐蚀介质是特定的，只有某些金属—介质的组合（表1-1），才会发生应力腐蚀断裂；若无应力存在时，金属在发生应力腐蚀断裂的介质中，其普遍腐蚀速度是微小的。

（3）断裂速度约在 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{m/s}$ 数量级的范围内，远大于没有应力时的腐蚀速度，又远小于单纯的力学因素引起的断裂速度。断口一般为脆断型。

在断裂学科内，又将应力腐蚀断裂叫作“环境断裂”（environmental fracture），主要是化学环境引起的开裂或断裂现象。

可以采用不同的判据来划分应力腐蚀断裂。例如，按照材料的类型来分类，便于考核材料的适用性；又可按照介质的类型分为碱脆、氢脆、氨脆、氟脆、氮脆、硝脆等，便于针对化学环境而选材。又例如，按照机理可分为阳极溶解型及氢致开裂型，明确了机理，便于采取有效的控制措施。当应力是恒定的，则有拉、压、扭、弯等载荷的区别，对应于断裂力学的分类，则有 I、II、III 及混合型载荷；若应力不是恒定的，而是重复交变的，则有腐蚀疲劳；若