

博士丛书

应力腐蚀机理

乔利杰 王燕斌 褚武扬 著

0345.2

科学出版社

博 士 丛 书

应力腐蚀机理

乔利杰 王燕斌 褚武扬 著

科 学 出 版 社

1993

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

应力腐蚀是金属材料腐蚀中破坏性最大的一种。十几年来,我国投入了相当的人力物力对应力腐蚀的破坏规律和机理进行了深入研究。本书主要根据这些研究成果写成。全书共分四章,第一章介绍了应力腐蚀研究方法和应力腐蚀机理,第二章主要讨论应力在应力腐蚀中的作用,第三章着重介绍进入材料内部的氢对阳极溶解速度的影响,第四章介绍进入材料内部的氢对材料的各种损伤形式和各种氢致开裂机理。

本书可供高校有关专业的师生,科研技术人员阅读。

博 士 丛 书

应力腐蚀机理

乔利杰 褚武扬 著

责任编辑 姚邦固

科学出版社出版

北京东城城根北街16号

邮政编码 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1993年12月第 一 版

开本: 850×1168 1/32

1993年12月第一次印刷

印张: 5 1/8

印数: 1—2 000

字数: 125 000

ISBN 7-03-003984-X/O · 697

定 价: 5.60元

国家自然科学基金委员会资助

中国博士后科学基金会资助

序

环顾当今世界，国家的发达，民族的振兴，无一例外地离不开科学技术的推动作用。年轻博士们历来是科技队伍中最活跃、最富创造性的生力军。他们的科研成果是学科发展强有力的推动力量，是体现一个国家高层次教育水平和科研水平的窗口。为了系统地反映年轻博士们的科研成果，促使他们的快速成长，加强国际国内的学术交流，在老一辈科学家的热心支持下，科学出版社决定出版一套《博士丛书》。

我们指导思想是突出本丛书的学术性、创造性、新颖性、先进性和代表性，使之成为所有青年博士平等竞争的学术舞台和优秀科研成果的缩影。

这套丛书以专著为主，并适时组织编写介绍学科最新进展的综述性著作。它将覆盖自然科学各个领域，是一套充分体现我国青年学者科研成果和特色的丛书。

丛书编委会将在由著名科学家组成的专家委员会指导下开展编辑工作。本丛书得到了国家自然科学基金委员会和全国博士后管理协调委员会的特别资助。在此我们深表谢意。

《博士丛书》编委会
一九九三年十月

《博士丛书》专家委员会

王 元	王 仁	母国光	庄逢甘
庄 毅	刘西拉	沈克琦	汪培庄
李 未	肖纪美	谷超豪	张存浩
陈述彭	张光斗	郝柏林	赵忠贤
唐敖庆	郭慕孙	高景德	高为炳
谈德颜	阎隆飞	谢希德	路甬祥

《博士丛书》编委会

名誉主编	卢嘉锡	钱伟长		
副主编	白春礼	刘增良		
常务编委	王晋军	尤政	邬伦	林鹏
	屠鹏飞			
编委	王世光	王晋军	王颢安	尤政
	冯恩波	冯守华	白春礼	白硕
	刘增良	安超	乔利杰	邬伦
	许文	宋岩	张新生	汪屹华
	杨国平	林鹏	周文俊	屠鹏飞
	熊夏幸			

前 言

近年来人们对应力腐蚀的研究，比对其它腐蚀行为的研究给予了更大的关注。这是由于它是各种腐蚀行为中破坏性最大的一种。其腐蚀速度极快，常常在没有任何预兆的情况下突然造成灾难性的事故，危害人身和设备的安全，使生产和经济受到巨大的损失。随着石油、化工、冶金、原子能和宇航工业的发展，金属材料越来越多地应用于高应力状态及各种恶劣苛刻的环境中，同时，为了提高生产率和经济效益，必须提高工作温度和工作压力，这些都必然使金属材料的应力腐蚀事故增加。为此，各国政府都投入了大量的人力物力对应力腐蚀的破坏规律和机理进行深入的研究。我国的应力腐蚀研究起步较晚，近十几年来国家投入了相当的人力和物力对应力腐蚀发生的规律及机理进行了大量研究。在“六五”期间，国家科委就组织了“金属材料的恶性事故分析”的重大研究课题，应力腐蚀规律及机理研究是其中的重要组成部分；“七五”期间国家自然科学基金委又组织了“金属材料的断裂规律及机理研究”和“金属腐蚀和防护若干规律及机理研究”两个重大课题，对应力腐蚀和氢致开裂进行重点研究。本书主要根据这些研究成果而写成。

全书共分为四章。第一章介绍了应力腐蚀研究方法的探讨和应力腐蚀机理。应力腐蚀是金属或合金在应力和腐蚀介质的协同作用下引起的一种局部腐蚀破坏过程，这个过程并不是应力和腐蚀两个过程的算术叠加，而是存在协同作用。在应力腐蚀的早期研究中过分强调了物理冶金的方面，因而在一定程度上忽视了应力和电化学方面的研究以及它们的相互作用，这种偏向近年来已经纠正过来。对于许多应力腐蚀现象，腐蚀的痕迹是非常不明显

的，在宏观上根本看不到腐蚀的迹象，这表明应力在应力腐蚀中起了重要作用。所以在本书的第二章中主要强调了应力在应力腐蚀中的作用，讨论了应力应变对阳极溶解的作用。对于大多数应力腐蚀体系来说，金属溶解时其共轭反应为阴极析氢，析出的氢一部分复合成氢分子逸出，另一部分吸附在金属表面或进入其内部而引起材料性能的一系列变化，这也是氢致开裂过程的基本前提。鉴于应力腐蚀开裂过程的这些特点，应力、腐蚀、氢这三个因素同时发生作用，难以分割，不能孤立地研究某一因素的作用，它们既可以单独也可以同时对材料起作用。因此在第三章中着重介绍了进入材料内部的氢对阳极溶解速度的影响，氢和应力对阳极溶解的协同作用以及氢对应力腐蚀开裂敏感性的影响。如果通过阴极反应进入的氢控制了应力腐蚀裂纹的形核和扩展，则这类应力腐蚀就是氢致开裂的一种表现形式，在第四章中介绍了进入材料内部的氢对材料的损伤形式及氢致开裂机理。希望本书对该领域的研究人员有一定的帮助。

本书第一、二、三章由乔利杰执笔，第四章由王燕斌执笔，全书由褚武扬审阅。

尽管经过反复的校阅，仍会有不少缺点和错误之处，欢迎读者批评指正。

作者

1993年6月于北京

目 录

第一章 应力腐蚀机理研究方法	1
§ 1.1 应力腐蚀的相关知识	1
1.1.1 腐蚀	1
1.1.2 应力作用下的腐蚀	2
1.1.3 应力腐蚀体系	3
1.1.4 应力腐蚀的特征	5
§ 1.2 应力腐蚀机理的研究方法	6
1.2.1 电化学研究	7
1.2.2 门槛值的对比研究	8
1.2.3 裂纹形核位置的对比研究	9
1.2.4 断口形貌对比研究	11
1.2.5 拉压应力产生应力腐蚀的对比研究	11
1.2.6 裂纹形核和局部塑性变形的关系	12
1.2.7 急活能研究	12
1.2.8 裂纹扩展的连续性研究	14
§ 1.3 应力腐蚀开裂敏感性的表征参量	15
1.3.1 慢应变条件下的表征参量	15
1.3.2 门槛应力	17
1.3.3 门槛应力强度因子 K_{ISCC}	18
1.3.4 裂纹扩展速率 da/dt	19
§ 1.4 阳极溶解型应力腐蚀机理简述	20
1.4.1 滑移溶解模型	20
1.4.2 蠕变膜破裂模型	25

1.4.3 隧道腐蚀理论	26
1.4.4 应力吸附断裂理论	27
1.4.5 阳极溶解促进局部塑性变形理论	30
1.4.6 表面膜导致解理的机理	31
第二章 应力和应变在应力腐蚀中的作用	35
§ 2.1 压应力下的应力腐蚀	35
2.1.1 奥氏体不锈钢的压应力腐蚀	35
2.1.2 低碳钢在硝酸盐溶液中的压应力腐蚀	36
2.1.3 铝合金的压应力腐蚀	37
2.1.4 黄铜在氨水溶液中的压应力腐蚀	38
§ 2.2 剪应力和正应力在应力腐蚀中的作用	42
2.2.1 III型试样的应力腐蚀	42
2.2.2 II型试样的应力腐蚀	51
§ 2.3 应变和应变速率在应力腐蚀中的作用	61
第三章 氢在阳极溶解型应力腐蚀中的作用	68
§ 3.1 氢对阳极溶解的影响	69
3.1.1 应力腐蚀过程中氢的进入	69
3.1.2 氢对阳极溶解的影响	72
§ 3.2 氢和应力对阳极溶解的协同作用	80
§ 3.3 氢对应力腐蚀开裂敏感性的影响	85
3.3.1 氢对奥氏体不锈钢应力腐蚀的影响	85
3.3.2 氢对黄铜应力腐蚀的影响	87
第四章 氢在断裂过程中的作用	92

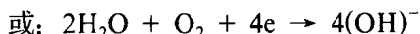
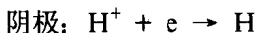
§ 4.1 材料中的氢	92
4.1.1 材料中的氢的来源	92
4.1.2 氢在金属中的存在形式	100
§ 4.2 氢促进断裂过程的表现形式	106
§ 4.3 氢在断裂过程中作用的机理	117
4.3.1 氢内压的作用	117
4.3.2 氢降低表面能的作用	124
4.3.3 氢降低原子间键合力的作用	126
4.3.4 氢在塑性变形导致断裂过程中的作用	133

第一章 应力腐蚀机理研究方法

§ 1.1 应力腐蚀的相关知识

§ 1.1.1 腐蚀

金属腐蚀一般定义为金属受化学环境侵蚀所造成的一种蜕化行为，也就是萃取冶金的反过程。一般情况下，腐蚀是一种电化学过程，作为阳极的金属溶解，同时放出电子，而这些电子又被阴极过程所吸收，这样就会导致金属的不断溶解。阴极反应可以是放氢反应也可以是吸氧反应，发生在阳极和阴极的电化学过程如下：



式中 M 代表金属， n 是交换电子价数。

一般可把腐蚀按形态分为均匀腐蚀、接触腐蚀、点腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀以及应力作用下的腐蚀等几大类。简单介绍如下：

(1) 均匀腐蚀：整个金属表面受到均匀的腐蚀。若按重量损失来衡量，这是腐蚀速度最大的一种腐蚀。但这种均匀腐蚀可以通过保护涂层、阴极电化学保护、牺牲阳极或在介质中加缓蚀剂等措施来进行预防，故相对来说它不会造成灾难性的事故。

(2) 接触腐蚀：当两种电极电位不同的金属材料在电化学介质中相接触时，会使电位较低的阳极性金属腐蚀速度加快，相反，电位较高的阴极性金属腐蚀速度就会降低，从而得到了保护。如普通钢铁在海水中与铜、锡、铅以及不锈钢等相接触时其腐蚀速度就会加快，在大阴极小阳极的情况下腐蚀速度更快。

(3) 点腐蚀：点腐蚀是局限在金属表面个别点的腐蚀形态。在氧化膜覆盖的金属表面上，由于活化阴离子在个别不均匀点富集，从而促使了阳极反应的发展，而氧化剂的存在又促进了阴极反应，由此产生了点蚀。点蚀时由于阳极面积很小，故腐蚀速度很高，往往能使构件穿孔。对无预裂纹的试样(或构件)，应力腐蚀裂纹往往发源于点蚀坑。

(4) 缝隙腐蚀：缝隙腐蚀是局部电化学腐蚀的一种形式。缝隙腐蚀在工程上是值得注意的腐蚀问题。因为工程部件多用铆、焊、螺钉等方法连接，在相接部位就可能出现缝隙，从而为缝隙腐蚀创造了条件。形成缝隙腐蚀的缝隙既要足够宽，以使溶液可以进入，又要足够窄，使得溶液基本上是静止的，从而造成溶液的酸化和溶液浓度的差别，导致电化学腐蚀。

缝隙腐蚀和点蚀的形成过程并不相同，前者是由介质的浓差引起的，后者一般是由钝态的局部破坏引起的。而一旦这两种腐蚀形成之后，在腐蚀继续发展的机理上却非常相似，即，它们都形成闭塞电池。

(5) 晶间腐蚀：也是一种局部腐蚀，即，阳极溶解过程沿晶粒边界进行。铝合金和不锈钢易产生晶间腐蚀。对不锈钢来说，在热处理(特别是敏化处理)过程中碳和铬结合成碳化铬沿晶界析出，从而使晶界附近的基体贫铬，故成为阳极区，腐蚀就沿着这些贫铬区扩展。通过加入稳定碳化物元素(如 Ti、Nb 等)并进行稳定化热处理，就可避免铁素体和奥氏体不锈钢的晶间腐蚀。

§ 1.1.2 应力作用下的腐蚀

化学介质在应力的协同作用下，会导致金属材料的一些特殊腐蚀破坏现象。应力作用下的腐蚀一般可分为如下几种形式，即应力腐蚀、腐蚀疲劳、微振腐蚀和冲击腐蚀(又称湍流腐蚀)和空泡腐蚀。

(1) 应力腐蚀：受应力的材料在特定环境下产生滞后裂纹，

甚至发生滞后断裂的现象称为应力腐蚀。不存在应力时腐蚀非常轻微，当应力超过某一临界值后金属会在腐蚀并不严重的情况下发生脆裂。

(2) 腐蚀疲劳：腐蚀介质与交变应力协同作用所引起的材料破坏的现象，称之为腐蚀疲劳。从外部条件看，腐蚀疲劳可以看作应力腐蚀的一种特殊形式（应力是交变的）。

(3) 微动腐蚀：在有氧气存在的条件下，若沿着受载荷而紧密接触的面有轻微的振动或往返的相对运动，使在接触面上出现小坑或细槽现象，即称之为微动腐蚀。这种腐蚀现象涉及到三个单元过程：冷焊、局部断裂和氧化。大多数金属表面都有一层氧化膜，某些微小凸起部分的氧化膜在高压应力的摩擦下局部破裂，暴露出的新鲜金属表面或者重新氧化，或者发生冷焊，接触面的相对位移，使氧化膜或冷焊区局部破裂。这些基本过程循环进行就产生了微动腐蚀。

(4) 冲击腐蚀：金属表面与腐蚀流体之间由于高速相对运动而引起的金属破坏现象，称为冲击腐蚀。冲击腐蚀时，金属的腐蚀产物因受高速腐蚀流体的冲刷而离开金属表面，这种磨损使新鲜的金属表面与腐蚀介质直接接触，加速了腐蚀破坏。

(5) 空泡腐蚀：空泡腐蚀是冲击腐蚀的一种特殊形式。在水轮机叶片、船舰推进器等高速转动时，所引起的流体压力分布是不均匀的，在低压区的金属局部表面形成流体的空泡，随后这类空泡破裂，产生高压冲击波，压力可达 40MPa，这种冲击波可产生如下三种效应：① 使软的金属表面发生高速形变；② 使韧性差的金属表面层剥落；③ 损坏金属表面的保护膜，促进腐蚀。在空泡形成-破裂的循环作用下，上述三个效应所引起的金属累积损伤，称为空泡腐蚀。

§ 1.1.3 应力腐蚀体系

早在 19 世纪就发现，成形的黄铜制品(炮弹壳)在存储过程

中能发生开裂，而且这种开裂和季节有关，故称为黄铜的季裂。随后查明这是一种应力腐蚀，介质是铵离子 NH_4^+ ，应力是冷加工后的残余应力。以后又发现了锅炉钢(低碳钢)的碱脆，这是低碳钢在高温浓碱溶液中的应力腐蚀。因为锅炉用水要进行软化处理，从而残留一些 NaOH ，在某些凹坑和缝隙处通过反复的不均匀蒸发和凝聚(因水温较高)，可使 NaOH 达到极高的浓度(如高达 77.5%)，这样就会在应力作用下引起应力腐蚀。20 世纪初发现了低碳钢在硝酸盐中的应力腐蚀以及铝合金在湿空气中的应力腐蚀。30 年代初发现了不锈钢在沸腾氯化物溶液中和镁合金在湿空气中的应力腐蚀。到 50 年代，随着高强度钢的广泛应用，发生了超高强度钢在水介质中的应力腐蚀断裂事故，从而应力腐蚀受到了广泛的重视。与此同时，随着钛合金在宇航工业中的应用，它们在热盐、甲醇等介质中的应力腐蚀也相继发现。对

表 1.1 产生应力腐蚀的特定介质

材 料	介 质
低 碳 钢	NaOH 、 $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸及碳酸盐溶液
高 强 度 钢	水介质、含痕量水的有机溶剂、 HCN 溶液
奥 氏 体	沸腾盐溶液、高温纯水、含 Cl^- 水溶液
不 锈 钢	含 Na^+ 的盐溶液、多硫酸、 H_2S 溶液 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{CuSO}_4$ 溶液、苛性碱溶液
铝 合 金	湿空气、含 Cl^- 的水溶液、高纯水、有机溶剂
钛和钛合金	水溶液、有机溶剂、热盐、发烟硝酸、 N_2O_4
镁和镁合金	湿空气、高纯水、 $\text{KCl}+\text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液
铜和铜合金	含 NH_4^+ 溶液或蒸汽、汞盐溶液、 SO_2 气体 CuSO_4 溶液、 NaNO_2 或 NaCl 溶液
镍和镍合金	NaOH 、氢氟酸、硅氟酸

每一类材料来说,只能在特定的介质中才能产生应力腐蚀。表 1.1 中列出了常用合金应力腐蚀的部分介质^[1]。

§ 1.1.4 应力腐蚀的特征

应力腐蚀只有在特定的环境下才能发生。此外,它还具有以下一些特点:

(1) 只有存在应力(特别是拉应力)时,才能产生应力腐蚀裂纹。这种应力可以是外加应力,或是加工和热处理过程中引入的残余应力,也可以是腐蚀产物的楔入作用而引起的扩张应力。如 304L 不锈钢退火酸洗后在 42% MgCl_2 沸腾溶液中放置 3 个月,发现断面上有穿晶应力腐蚀裂纹^[2]。这是因为点蚀坑中的固体腐蚀产物比容大,能起到楔子的作用,从而产生横向张应力。应当指出,我们最近的工作表明,压应力在某些情况下也可以产生应力腐蚀裂纹^[3]。

(2) 应力腐蚀断裂是一种与时间有关的滞后破坏,这和氢致滞后开裂完全类似。对无裂纹的拉伸试样,当应力 σ 还远低于断裂应力 σ_b 时就能引起应力腐蚀裂纹的产生和扩展。而对预裂纹试样,使裂纹扩展的应力场强度因子 K_I 远小于使材料快速断裂的断裂韧性 K_{IC} 。

裂纹形核或试样滞后断裂的时间随外加应力或应力强度因子 K_I 的下降而增长,由此就可获得在规定时间内不产生应力腐蚀开裂的门槛应力 σ_{th} 或门槛应力场强度因子 K_{ISCC} 。这就表明,只有当应力或应力场强度因子大于临界值后才能产生应力腐蚀。

(3) 应力腐蚀开裂是一种低应力脆性断裂。因为导致应力腐蚀开裂的最低应力(或 K_I)远小于过载断裂的应力 σ_b (或 K_{IC}),而且断裂前没有大的塑性变形,故应力腐蚀往往会导致无先兆的灾难性事故。

应力腐蚀的微观断口强烈依赖合金成分、强度级别、环境体