

金属应力腐蚀 开裂研究的进展

JINSHU YINGLI FUSHI
KAILIE YANJIU
DE JINZHAN

浙江科学技术出版社

金属应力腐蚀开裂研究的进展

陈才金、宋炳华、向 展 编译

杨佳荣、杨 全 校

赠 燕大图书馆

康大书

88.5.20日

于杭州

浙江科学技术出版社

责任编辑： 骆 健

封面设计： 章根有

金属应力腐蚀开裂研究的进展

陈才金、宋炳华、向晨编译

杨佳荣、杨全校

*

浙江科学技术出版社出版

浙江良渚印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：10.375 字数：231,000

1988年1月第一版

1988年1月第一次印刷

印数：1—3,225

ISBN 7-5341-0048-8/TG·1

统一书号：15221·146

定 价：2.50 元

前 言

磨损、腐蚀和断裂是工程构件三种主要失效形式；前二种是材料的“慢性病”，第三种则是“爆破病”，导致构件及结构的“死亡”，危害性最大，也最易引起人们重视。

应力与化学介质协同地、狼狈为奸地引起工程构件的开裂或断裂，即应力腐蚀开裂，不仅是一个重要的实际问题，也是一个涉及到多学科——力学、物理学、化学——的理论问题。力学界及材料科学界研究断裂问题时，分别发展了“断裂力学”及“断裂物理”；化学介质如水汽、雨水、海水等，是相当普遍地存在的，腐蚀学界考虑了腐蚀因素研究断裂问题时，形成和发展了“断裂化学”。因此，从总体来说，断裂问题的分析和解决，需要运用断裂学科的上述三个分支，从而要求工程技术人员在不同层次上掌握这方面的知识。

为了上述需要和要求，浙江省金属学会向晨同志及时地组织人力，选译了应力腐蚀开裂方面的八篇论文，我相信，这本题为“金属应力腐蚀开裂研究的进展”的出版，对于这方面信息的传递和应用，将会起到重要作用。

这八篇论文中，针对某类材料的有五篇，关于新实验技术的有两篇，关于失效预测的有一篇。在“材料篇”中，Karpenke-Vasilenko报道了苏联方面关于各类钢的研究；Thompson-Bernstein评述了铝合金及不锈钢的应力腐蚀开裂，强调了冶金因素的作用；Cragolino-Macdonald总结了低于100℃时的不锈钢晶间腐蚀开裂，突出了晶界作用；Engell提供了高强度钢螺钉由于大气腐蚀而产生的氢脆断裂实例，指出温和的腐蚀介质——大气也能导致灾难性的事故；Dorward-Hasse的论文强调了Al-Zn-Mg-Cu这种高强度铝合金的取向影响和长期（4年多）的试验结果。在“技术篇”中，Joshi及Le Wilde分别介绍了俄歇电子谱（AES）—电子能谱化学分析（E-SCA）及自射线照相技术的应用。Kruger的论文属于“预测篇”，

在评述现有应力腐蚀开裂各种主要机理的基础上，指出研制新型实验技术的途径。从论文内容看，本文集的选择是平衡而恰当的。

在逻辑上，应力腐蚀开裂与氢致开裂是两类独立而有重叠的现象，它们之间有交叉关系。近十余年的研究结果表明，它们之间的重叠区愈来愈大。此外，本文集没有包括我们自己的工作，似觉不足。因此，我应邀写了一篇题为“氢致材料开裂的分析方法”的综合评述，本文在北京钢铁学院金属物理教研室几年来研究结果的基础上，以氢致开裂为例，论述材料问题的各种分析方法——逻辑分析、系统分析、性能分析、结构分析、过程分析、能量分析及成果反馈，提供读者参考，并请指正。

肖纪美

1985年1月18日

北京钢铁学院

目 录

一、氢致材料开裂的分析方法	1
(一) 引言	1
(二) 逻辑分析	4
(三) 系统分析	8
(四) 性能分析	16
(五) 结构分析	19
(六) 能量分析	22
(七) 过程分析	23
(八) 实际应用和结语	32
二、钢的应力腐蚀开裂	39
(一) 常温下在腐蚀介质中的吸附	40
(二) 氢对钢的机械性能的影响	49
(三) 极化对钢的应力腐蚀开裂的影响	61
(四) 钢的应力腐蚀开裂机理	67
(五) 钢在酸性溶液中的应力腐蚀开裂	77
(六) 钢在含硫化氢介质中的开裂	84
(七) 钢的碱脆	99
(八) 钢在硝酸盐溶液中的应力腐蚀开裂	108
(九) 钢在氯化物溶液、水、水蒸气及其他介质中的应力腐蚀开裂	123
(十) 缓蚀剂的保护作用	131
(十一) 用金属电解沉积法防护钢的开裂	148
(十二) 用脱碳保护钢的表面	152
三、铝合金和不锈钢的环境破裂与成分及显微组织的关系	156
(一) 铝合金	158
(二) 不锈钢	170
(三) 讨论	177
四、奥氏体不锈钢在低于100℃温度下的晶间型应力腐蚀开裂	192
(一) 溶解有氧的纯水	193
(二) 含有氯化物的环境	196
(三) 敏化显微组织	196

(四) 非敏化显微组织·····	203
(五) 含有氟化物的环境·····	206
(六) 含有硫化物的溶液·····	207
(七) 硫化物对不锈钢电化学行为的影响·····	209
(八) 含硫化物溶液中的应力腐蚀开裂·····	211
五、高强度钢由于大气腐蚀所产生的氢脆 ·····	244
六、由应力腐蚀开裂引起的失效——失效预测的新途径 ·····	253
(一) 机理·····	255
(二) 各种机理中提出的实验技术·····	264
(三) 失效分析与预测的新途径·····	278
七、用AES和ESCA研究钝化、腐蚀和应力腐蚀开裂 ·····	283
(一) 实验技术·····	284
(二) 表面氧化和钝化·····	285
(三) 局部表面腐蚀·····	291
(四) 晶间腐蚀和应力腐蚀开裂·····	295
八、Al-Zn-Mg-Cu合金L-T*取向试样应力腐蚀开裂断口金相的研究 ·····	303
(一) 试验方法·····	304
(二) 试验结果和讨论·····	304
九、研究碳钢和低合金钢氢偏析的自动射线照相术 ·····	309
(一) 材料和试验工作·····	310
(二) 结果与讨论·····	31

一、氢致材料开裂的分析方法

北京钢铁学院 肖纪美

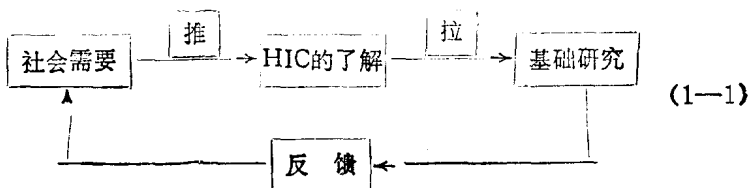
摘 要

材料的氢致开裂 (HIC) 与水溶液中的应力腐蚀开裂 (SCC), 具有逻辑中的交叉关系。本文在几年来研究结果的基础上, 从方法论角度评述HIC。首先, 用逻辑分析明确与HIC及SCC有关概念的内涵和外延。其次, 用系统分析, 尝试统一现有的HIC各种机理, 并讨论氢致材料变化——化学变化、结构变化、形变——与HIC的关系。随后, 扼要评述性能分析和结构分析的共性问题, 及其在HIC中的应用; 从能量分析提出氢压理论和弱键理论的定量实验论据; 在局部化学、物理和力学环境的基础上, 用过程分析讨论了表面及内部陷阱对氢输运和HIC的影响。最后, 在机理研究结果的基础上, 对控制氢致开裂的实际问题, 提出反馈性的建议。总之, 本文以HIC为例, 论述材料问题的分析方法。

(一) 引言

氢致开裂 (HIC) 是材料科学与工程 (MSE) 所面临而需要解决的一个重要问题。同MSE中其他问题一样, 社会的需要, 提出了问题, 也推动人们去研究它们, 了解它们; 而应用基础研究的结果, 才使我们对于它们的了解, 有所前进, 而研究结果的反馈, 又可满足或部分地满足社会的需要。这种关系示意地图示如下:

在技术科学领域内的应用基础研究, 必须面向生产建设中的社会需要, 要满足这种需要, 又必须依靠科学技术的研究成果。一个面向, 一个依靠, 可以达到结合的目的, 这不仅推动社会前进, 也推动学科



前进。上述的闭路式具有反馈的系统，是值得重视的。过去十年来，我们正是按照这种思路进行了一些应用基础研究，研究结果在应邀参加国内外一些学术会议上的报告中作了介绍^{[1]~[6]}，本文尝试从MSE的方法论^[7]角度，评述HIC。

绝大多数金属的自然状态是矿石—金属的稳定状态，人类耗费了各种能源，将矿石还原为金属，并制成各种构件。但是，“大自然常常有这样一种倾向，就是讨回她的儿子一人—从她那儿借去而加以安排结合的、那些不为普遍的宇宙过程所赞同的东西”^{〔8〕P1}。大自然的风雨以及人类制造的环境，又将金属氧化（即腐蚀）为矿石，返回自然。

尽管人类采取各种措施“强化”金属，但是，化学、热学及力学因素又在加速它的破坏，起到“弱化”的作用。

如图1-1所示，化学因素对于304不锈钢断裂强度所起到的“弱化”作用，比疲劳或538℃时的蠕变都大。图1-2进一步示出海水对4340钢的弱化作用，当屈服强度为140kg/mm²时， $K_{I_{CCS}}$ 只是 K_{I_C} 的1/6。因此，材料的应力腐蚀断裂（SCC）是一个重要的实际问题，也是一个涉及到多学科—化学、物理学、力学—的理论问题。

为了突出地使人们认识到化学介质对于断裂过程的重要影响，我提出如图1-3所示的“断裂化学”，它与“断裂力学”、“断裂物理学”一样，都是断裂学科的一部分。因此，断裂学科是一门新兴的综合的边缘学科，它是适应生产的需要，综合运用力学、物理学和化学的成就而发展起来的一门技术学科（图1-3）。

对于MSE的方法论，我曾提出两个基本分析方法—逻辑分析和系统分析，和四个共性问题—性能、结构、过程和能量^[7]，在下面，

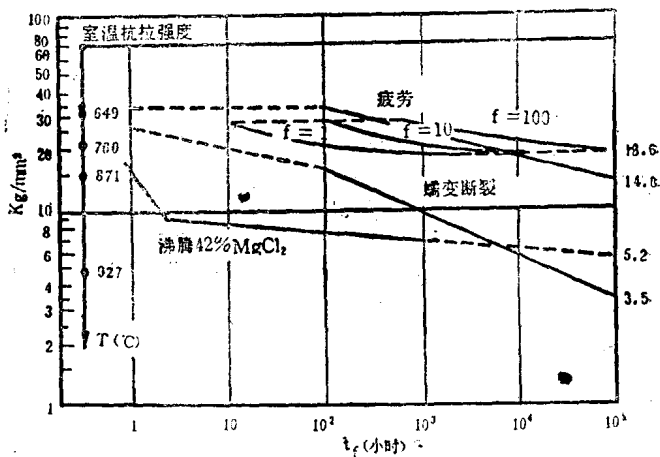


图1-1 化学、热学及力学因素对304不锈钢强度的影响^{[5][4]}

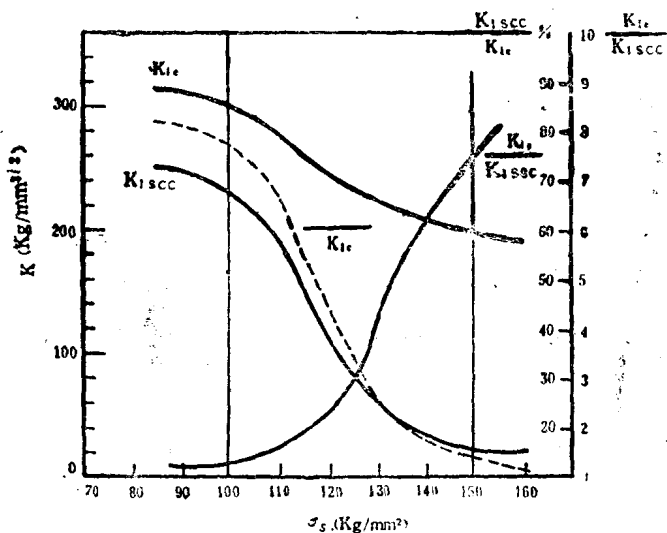


图1-2 4340钢的屈服强度与 K_{I0} 及流动海水中 K_{Isc} 的关系^[4]

以HIC为例，阐明这些方法的应用。

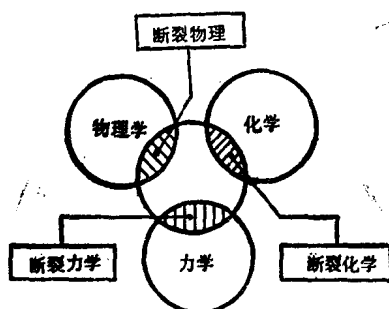
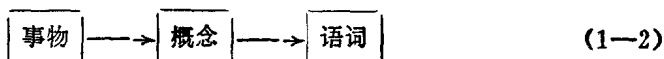


图1-3 断裂学科与力学、物理学和化学的关系〔9〕P.25)

(二) 逻辑分析〔10〕〔11〕

为了使概念明确，必须查明什么是概念，用什么逻辑方法可以使概念明确。在文献上，广泛地流传“应力腐蚀开裂”(SCC)和“氢脆”(HE)这两个以及与这个有关的概念，它们之间又有什么关系。

概念是反映事物特有属性的思维形态，不同的民族用不同的语词来表示相同的概念，这些关系示意如下：



人们运用定义和划分这两种逻辑方法，分别揭示概念的内涵和外延。所谓概念的内涵，便是概念所反映的事物的特有属性；而概念的外延，就是具有概念所反映的特有属性的事物。

从亚里士多德开始，形式逻辑都用“属加种差”的方法来获得真实定义，而用不同的方法来表明“种差”。

对于材料的HIC及SCC，我们倾向于用现象、而不是用机理来定义，也就是采用“发生定义”，而不采用“因果定义”，即用事物发生过程中的情况作为种差，而不是用因果关系作为种差。

顾名思义，“氢致开裂”（Hydrogen Induced Cracking, HIC）是氢引起材料开裂的现象。氢的来源可以是内在的或外来的：前者指材料在冶炼及随后的机械制造（如焊接、酸洗、电镀等）过程中所吸收的氢；而后者是指材料在贮存或使用过程中所进入的氢；它们可分别简称为“内氢”及“外氢”。提供外氢的环境包括含氢的气体、能分解而生成氢原子或氢分子的水汽及水溶液等。分解的原因可以是热分解、光分解、电化学腐蚀的阴极放氢反应等。应该指出，内氢的总量是一定的，而外氢的供应可以是连续的。

材料的应力腐蚀开裂来源于Stress Corrosion Cracking(SCC)，由于考虑到邻近学科如力学、金属学等的用词，又可叫作应力腐蚀断裂。SCC的定义是：“应力与化学介质协同作用下引起的材料断或裂的现象，叫做材料的应力腐蚀断裂。”金属在水溶液中的腐蚀，是由金属的阳极溶解及放氢或吸氧的阴极反应所组成的共轭过程。若阴极反应析出的氢，进入金属后，对断裂起着决定性作用，则这种体系的SCC机理是氢脆（HE）机理，或叫做氢致开裂（HIC）机理。若应力协助下的阳极溶解对断裂起着决定性作用，则这种体系的SCC机理是阳极溶解（AD）机理。从机理来看，HIC及AD同属于SCC，HIC与SCC不能平列；而AD不等于SCC。此外，氢的来源可以是内在的或外来的，HIC中的氢除开来自腐蚀的阴极反应外，还有其他的来源。因此，如图1-4所示，在水溶液中的SCC与HIC是两类独立而有重迭的现象，它们具有逻辑中的交叉关系；SCC系统中HIC机理愈多，则图1-4中的重迭区愈大。

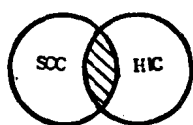


图1-4 HIC和SCC的关系

传统上，将HIC叫作氢脆（Hydrogen Embrittlement, HE）。若顾名思义，则氢脆是一种氢使材料韧性下降的现象，因为韧性是脆性的反义词。但是，与一般的概念不一致，氢脆并不一定导致高速形变的韧性，例如室温冲击韧性的下降。虽然氢脆经常导致材料塑性，例如拉伸时的截面收缩率 ψ 的下降；但是，韧性有别于塑性，前者是、或者可以换算为能量参量，是强度和塑性的综合表现⁽⁹⁾。因此，氢脆不是一个

太恰当的名词,但照顾习惯,仍可应用。有时,用 ψ 的变化来定义“氢脆系数” I :

$$I = \frac{\psi_0 - \psi_H}{\psi_0} \times 100\% \quad (1-3)$$

式中, ψ_0 及 ψ_H 分别是未充氢及充氢试样的截面收缩率。应该指出, 结构钢的 I 值对于试验温度及应变速度很敏感, 只在某个温度区间 (约从 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$) 及应变速度范围 (约从 $5 \times 10^{-4} \sim 10^{-3}$) 内, 随着温度的升高及应变速度的减小, I 值才会有明显的下降。若 HIC 是 SCC 的主要机理, 则可用 K_{ISCC} 来反映氢脆趋势, 也可用充氢试样的类似 K_{ISCC} 值, 记为 K_{IH} , 或第 I 阶段的 da/dt 来表示氢脆趋势 (图 1-5)。

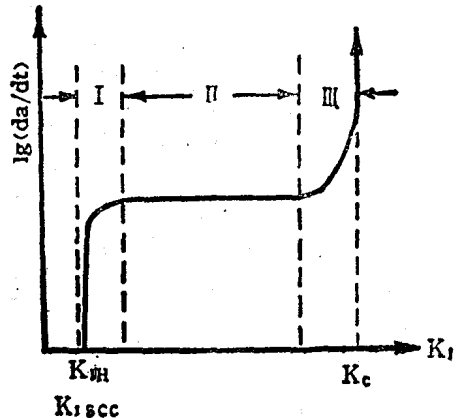


图1-5 裂纹扩展速度 (da/dt) 随应力场强度 (K_I) 的变化示意图

有时将 HIC 叫作滞后破坏 (Delayed Failure) 或静疲劳 (Static Fatigue), 它们都强调断裂需要时间, 后者则是与一般疲劳对比。而这个名词都未指出氢在起作用, 因而不确切。

HIC 又叫作氢损伤 (Hydrogen Damage, HD)。HD 是含义较广的名词, 它包括氢引起材料的各种损伤, 除开裂之外, 还有性能的下降。例如, 由于氢的引入, SmCo_5 的矫顽力下降一个数量级, 剩余磁感下降约 20%。又例如, 310 奥氏体不锈钢充氢后, 在 $0.1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中的阳极极化曲线显著地右移, 并降低了耐蚀性^[12]。又例如, 氢可降低稳定的奥氏体不锈钢的塑性, 但可不引起开裂。

在人们认识事物的历程中, 曾用不同的名词来表示 SCC 这个概念。例如黄铜的季裂 (Season Cracking, SC)、锅炉钢的碱脆

(Causic Embrittlement, CE)、低碳钢的硝脆 (Nitrate Embrittlement, NE)、硫化物引起的应力腐蚀开裂 (Stress Sulfide Corrosion Cracking, SSCC)、氢诱发气泡开裂 (Hydrogen Induced Bubble Cracking, HIBC)、晶间应力腐蚀开裂 (Intergranular SCC, IGSCC) 等。从这些命名可以看出命名人对SCC所强调的方面: 季裂强调现象发生的季节, 实际是一种氨脆 (Ammonia Embrittlement, AE); IGSCC强调开裂的途径, 只具特殊的意义; HIBC强调没有外加应力也可引起开裂, 这时, 应力来自化学反应产物氢气的压力; 看来, 用腐蚀介质的主要成分来表明SCC或划分SCC, 是较为普遍的, 除氨脆、碱脆、硝脆、硫脆、氢脆外, 还有氯脆, 在这些SCC中, NH_4^+ 、 $(\text{OH})^-$ 、 $(\text{NO}_3)^-$ 、 (S^{2-}) 、 H^+ 、 (Cl^-) 分别起了重要作用。

HIC中的氢有内氢及外氢两种来源; 与此类比, SCC中的应力也是一样, 既有“外加的”, 也有“内含的”两种。“内含的”既有残余内应力, 也有腐蚀产物(固态或气态)的体积效应引起的。HIBC中的应力来源于腐蚀产物的氢压; 黄铜季裂的应力来源于冷加工后的残余内应力; 有些容器的碱脆, 外加应力很低, 开裂的应力主要来源于焊接所带来的残余内应力。

近年来, “环境” (Environment) 两字较为时髦, 例如环境保护、环境控制等。因而有些工作者引入了“环境开裂” (Environmental Cracking, EC) 来代替SCC。不过, “环境”的含义较广, 既有化学的, 也有力学的、热学的、电学的、磁学的、辐照的等; 因此, EC“上属于”SCC, 即EC的外延大于SCC。我们认为, 前面关于SCC的定义, 仍是恰当的。形象地用下式表示:

$S(\text{应力}) + C(\text{腐蚀}) \rightarrow \text{SCC}(\text{应力腐蚀开裂})$

顺便指出, SCC与腐蚀疲劳 (Corrosion Fatigue, CF) 有时也混为一谈。有人认为, CF只是一种SCC, 它的应力是周期交变的; 有人认为, SCC只是一种CF, 这时的应力变动范围为零。但是, 为了突出应力周期交变的作用, 还是分开为宜。

(三) 系统分析^{[4]-[6]}

研究的对象叫作系统，本节将对HIC这个研究对象进行整体分析，使我们对这个问题有一个概貌的理解。

氢以什么状态存在于材料中，它对材料会引起什么变化，这些状态与变化对于HIC的推动力、阻力及过程又有什么影响，图1-6回答了这些问题。对图1-6说明如下。

氢在材料中只有固溶及化合两种状态，为了确定这些状态，就涉及到含氢的各种相在材料（例如 αFe ）中的固溶度问题。亚稳相是普遍存在的，可以证明，“亚稳相在一次或端极固溶体中的溶解度，总是大于稳定相在此固溶体中的溶解度。”（[13]第七章§5.2）。图1-6示出了三种含氢相的溶解度曲线，假定了溶解是吸热反应，而相的稳定性是按如下顺序增加的：气团 $\langle M_xH_y \rangle > H_2$ 。此外，从亚稳相的形成规律，我们可以预期过饱和固溶体的分解，将会有不同的脱溶产物，例如，Al-Cu系中有GPI、GPII、 θ' 及 θ 。过饱和度愈大，则可能沉淀的相数愈多。过饱和氢的材料也应该有类似现象。从图1-6可以归纳氢对材料开裂有如下三类影响：

1. 增加推动力—— H_2 、 H_2O 、 CH_4 或气团的压力，马氏体相变应力。

2. 降低阻力——降低结合能或表面能，马氏体及氢化物脆性，氢致塑性。

这样，将上述各种机理综合在统一的图象之内，并分别概括为两大类机理——广义的压力理论及广义的阻力理论。

图1-7示出氢的各种产生和输运过程，它们涉及到三大类过程：

1. 共轭过程：金属的阳极溶解及氢原子的阴极析出。
2. 并联过程：氢原子进入金属及氢原子化合成氢分子逸出。
3. 串联过程：氢原子在表面膜及金属内的输运过程，包括各种深度的陷阱的影响。

细致地分析这些过程，又分别有各种机理。关于膜及陷阱的作

用，特别受到重视。

对应于具体的合金材料，可能只是某一种影响起了主要作用，则对应于这种影响的机理，便是起决定性作用的机理。

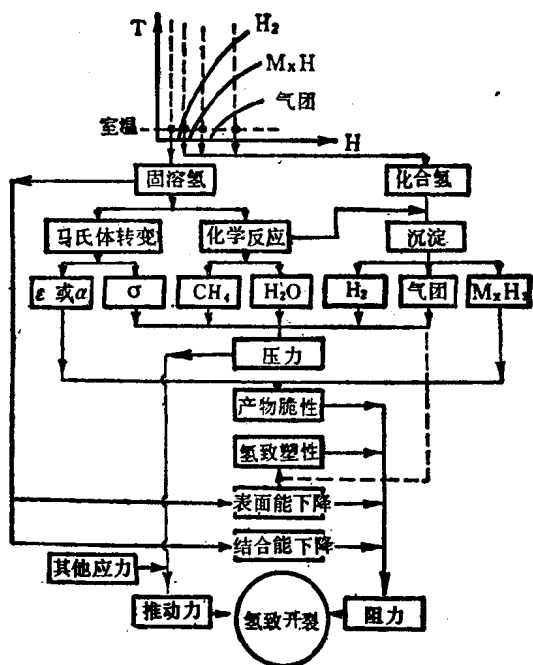


图1-6 氢致材料的变化及HIC机理

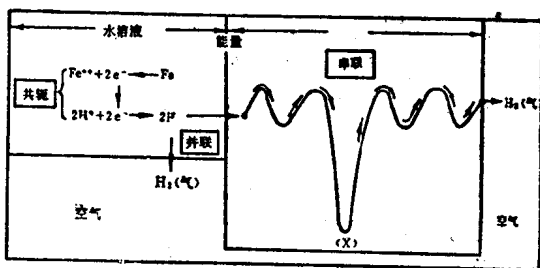
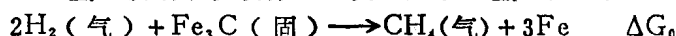


图1-7 金属腐蚀及氢的运输所涉及到的共轭、并联及串联过程

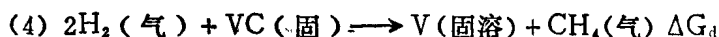
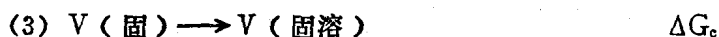
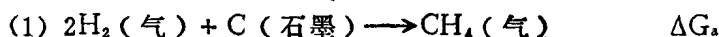
氢对于材料，可以引起三类变化：化学反应，结构变化，形变—断裂，现简述如下。

1. 化学反应—氢蚀：

高温高压氢与碳钢中渗碳体可以发生如下的氢蚀反应：



钢中甲烷压力效应若高于碳钢的蠕变断裂强度，则沿晶开裂。通过热力学分析，可以获得发展耐氢蚀钢的途径。例如，钢中加入钒，可形成碳化钒（ V_4C_3 或 VC ），则氢蚀反应为：



其平衡条件是：

$$\Delta G_d = \Delta G_a + \Delta G_b + \Delta G_c = -RT \ln(f_{\text{CH}_4} \cdot a_v / f_{\text{H}_2}) \quad (1-4)$$

因此，当氢气的温度及压力固定时，降低 f_{CH_4} 的措施是：加入足够量的合金元素，并采用适当的热处理工艺，使之形成稳定的合金碳化物（增加 ΔG_b ），并有一部分固溶在钢中（增加 a_v ）。这类合金元素，除Cr外，还有Mo、W、V、Nb等；它们通过沉淀硬化及固溶强化，还提高了钢的蠕变断裂强度，从而使甲烷内压不易使钢开裂。

作为示例，可以列举上钢一厂所发展的10MoWVNb。在500~600℃范围内，这种钢的蠕变断裂强度与广泛使用的Cr-Mo钢比较，不仅是一样的好，而且更为优越（表1-1），因它还具有很好的抗氢蚀能力。陈梦滴等⁽¹⁴⁾采用定量相分析、电子显微镜技术、430℃—氢压为210kg/cm²的1000小时氢蚀试验及持久强度测定方法，对这种钢进行了系统的研究，证实了上述的合金设计原理。从表1-2的实验数据可以导出，钢中的V、Nb、Mo及W分别有31.5%、67.5%、92.7%及86.1%在铁素体，而其余则以很细的碳化物弥散在钢中，合金元素的这种形态都可提高钢蠕变断裂强度及抗氢蚀能力。

不仅氢致化学反应的产物— CH_4 可以引起开裂，还可以列举其他情况。例如，合金中易为氢还原的氧化物，如 Ag_2O 、 Cu_2O 等，可为