

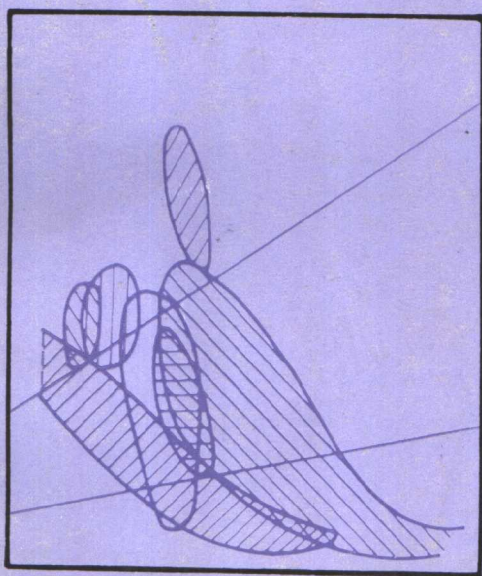


机械故障诊断丛书

# 应力腐蚀与环境氢脆

## —故障分析及测试方法

薛 锦 编著



西安交通大学出版社

3

机械故障诊断丛书之三

**应力腐蚀与环境氢脆  
——故障分析及测试方法**

**薛 锦 编著**

**414953**

**西安交通大学出版社**

## 内 容 简 介

本书简要地阐述了应力腐蚀破裂及环境氢脆破裂的特点、发生的过程、条件、影响因素及其机理,同时比较详细地介绍了应力腐蚀及环境氢脆的测试方法及预防措施,并对常用金属材料及设备构件的应力腐蚀及环境氢脆的典型破坏事故进行了分析讨论。

本书可作为从事机械设备及金属结构设计、制造、使用、维修工作的工程技术人员参考用书,亦可以作为大专院校师生的教学参考用书。

## 应力腐蚀与环境氢脆 ——故障分析及测试方法

薛 锦 编著

责任编辑 宇文采

西安交通大学出版社出版

邮政编码:710049

西安交通大学出版社电脑排版

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店经售

开本 787×1092 1/32 印张 7.25 字数: 145 千字

1991年6月第1版 1991年6月第1次印刷

印数:1 — 3500

ISBN7-5605-0412-4/TG·17 定价:3.95 元

## “机械故障诊断丛书”总前言

机械故障诊断技术是有关设备运行、维护的一项新兴技术。它的推广应用不但根本改变了原有设备维修制度，而且在保证设备安全运行、消除设备事故方面起着巨大的作用。当前，机械设备运行状态的监测，已经从单凭直觉的耳听、眼看、手摸发展到采用先进的传感技术、计算机和信息处理技术。新的监测手段，诸如超声、声发射、红外等，层出不穷。人工智能、专家系统、模糊数学等新兴学科在机械故障诊断技术中也找到了用武之地。

近年来，在国家计委中国设备管理协会和有关学会的大力支持下，机械故障诊断技术在各行各业中推广应用。它已经并将继续在实践中获得巨大的经济效益和社会效益。本丛书是为满足广大工程技术人员的迫切需要而编写的；同时，也希望这套丛书能引起高等学校机械类专业广大师生和有关研究人员的兴趣。

在组织编写这套丛书时要求既注意科学性，又注意实用性。内容有一定的理论深度，力求阐明机械故障诊断技术的理论基础，努力避免过多的数学推导，既能为广大实际工作者所接受，对研究人员和高等学校的师生也有参考价值。为了尽量节省读者的精力和时间，每本就一个专题编写，简洁明了，以便于读者阅读和使用。

由于各类产业机械既有各自的特点，又有某些共同点，机械故障诊断技术本身又正处于迅速发展的阶段，本丛书在

编写时着重讨论多个行业中机械设备的共同技术问题，诸如轴承、齿轮、转子、润滑油等的监测与诊断，同时尽量向读者介绍和展示一些诊断方面的新技术、新动向，以开阔视野。丛书也注意总结作者的理论研究成果和实际经验，以促进这些成果和经验在生产中发挥应有的作用。

本丛书和广大读者见面之后，编者和作者衷心希望能得到广大读者的反馈信息，以便改进我们的工作，提高丛书的质量。

**“机械故障诊断丛书”编辑委员会**

1988年2月

## 前 言

金属材料的应力腐蚀破裂(*Stress Corrosion Cracking*, 简写 SCC)及环境氢脆 (*Environmental Hydrogen Embrittlement*, 简写 EHE) 是在应力和腐蚀介质共同作用下产生的一种极其危险的低应力破坏形式。随着石油、化工、冶金、造船、动力、原子能、宇航以及机械制造工业的发展, 应力腐蚀破裂及环境氢脆破裂所造成的灾难性事故, 愈来愈引起人们的重视。

应该说, 应力腐蚀及环境氢脆是金属构件及设备在服役期产生的一种自发的延迟破坏过程, 只要承载的金属构件处在特定的介质环境中, 这种破坏现象就有可能发生。但是, 应力腐蚀破裂及环境氢脆破裂这一现象被人们认识并有文字记载, 还是上世纪末和本世纪初的事情。

从 1886 年开始, 人们发现了 Au-Cu-Ag 合金在  $\text{FeCl}_3$  溶液中的破裂现象, 以后又发现了黄铜弹壳的季节性破裂现象, 从那时起, 人们开始重视这一特殊的破坏形式。然而, 当时人们对产生这一破坏的原因认识还是很不够的。直到 1918 年, W.H.巴西特 (W.H.Bassett) 在他多年研究和观察的基础上, 才把这种破裂和腐蚀, 特别是电化学腐蚀联系起来, 并建议称为腐蚀破裂。

本世纪初, 铆接锅炉曾获得广泛的应用, 但是铆接锅炉在运行中不断发生破裂事故, 造成严重的人身伤亡和经济损失, 当时人们把锅炉的破裂称之为“碱脆”(又称苛性脆化)。1930 年美国标准局曾对铆接锅炉发生碱脆破坏进行了

全面的调查和分析，并提出了著名的调查报告。

在本世纪的 20 年代到 30 年代，由于不锈钢的广泛应用，又发生了不锈钢的应力腐蚀破裂现象。这个时期，对不锈钢的应力腐蚀破裂，特别是不锈钢在含有氯离子介质溶液中的应力腐蚀破裂，曾有大量的试验研究报告发表。

随着工业生产及科学技术的发展，新的材料，如高强度钢、高强度铝合金、钛合金、镍合金等等，在各个领域被广泛采用，因此应力腐蚀及环境氢脆的破坏事故，在各个领域也时有发生，尤其是在石油化工及压力容器方面的破坏事故，数量之多，损失之惨重，更是引起人们震惊。1944 年 10 月美国的俄亥俄州就曾发生过一起油罐爆炸事故，引起冲天大火，当场死亡 128 人，损失超过 680 万美元。事隔 33 年以后，1979 年 12 月我国吉林省也发生一起液化天然气球罐爆炸事故，同时也引起冲天大火，损失达 600 多万人民币，后来经过分析，认为都是由于硫化氢引起的应力腐蚀破裂。吉林球罐爆炸事件发生以后，国家劳动总局曾对全国石油化工系统的球罐进行分批分期的开罐检查，发现多数球罐都有不同程度的应力腐蚀裂纹，发生了开罐容易闭罐难的问题。

应力腐蚀及环境氢脆破坏在压力容器设备中，根据美国、英国、西德、日本的调查结果表明，所占的比例很大。例如，日本三菱化工机械公司对 166 起压力容器设备破坏事故的调查结果，应力腐蚀破裂占 46%。我国国家劳动总局对 1977 年至 1979 年全国压力容器设备的破坏事故也曾有一个粗略的统计，1977 年全国发生的压力容器破坏事故为 98 起，死亡 35 人，伤残 350 人；1978 年为 115 起，死亡 88 人，伤残 620 人；1979 年为 188 起，死亡 224 人，伤残

1220 人，逐年增加，其中应力腐蚀及环境氢脆破坏事故占有很大的比重。

应力腐蚀破裂及环境氢脆破裂所造成的灾难性事故，迫使人们加强了这方面的研究。1944 年首次召开了金属材料应力腐蚀破裂国际学术讨论会。许多国家成立了专门协会和研究机构，投入大量的人力、物力和资金，对应力腐蚀及环境氢脆进行了大量的调查研究工作。最初的研究工作主要是从金属学的角度来解释应力腐蚀及环境氢脆的原因，以后又从电化学角度来研究应力腐蚀及环境氢脆的机理。近 20 年来，又把断裂力学的研究成果运用到应力腐蚀及环境氢脆的研究中来。但是，应力腐蚀及环境氢脆是一个十分复杂的问题，它涉及到的知识面很广，它和力学、电化学、物理冶金、金属材料学等等都有直接的关系，它是属于一种多科性的边缘科学。再加上某些宏观及微观测试手段的限制，以及试验周期长，试验难度大，影响因素多等等原因，尽管各国科技工作者对应力腐蚀及环境氢脆做了不少的试验研究工作，提出了许多理论和假设，但是对它的了解还是相当不够的，对应力腐蚀及环境氢脆的机理还没有完全搞清楚，因而也不可能提出十分有效的防护措施，应力腐蚀及环境氢脆的破坏事故，至今仍在不断发生。

本书介绍的是有关金属材料应力腐蚀及环境氢脆在事故分析和测试方法方面的一些基本知识。对于各种金属材料在各种介质环境中的应力腐蚀破裂及环境氢脆破裂，情况十分复杂，资料也相当繁多，难以一一介绍，这里仅仅有选择地举些典型例子介绍给大家，仅供参考。

书中大量引用了国内外有关专家学者的研究资料，在编

写过程中得到屈梁生教授、潘瑞麟副教授、王裕文副教授及司国安同志的指导和帮助，在此一并表示谢意。

由于编著者本水平有限，错误难免，欢迎大家批评指正。

编著者

1988年8月

## 机械故障诊断丛书编辑委员会

**主 编:** 屈梁生

**常务编辑:** 叶尚思 朱兆雪 潘瑞麟

**委 员:** (以姓氏笔划为序)

|     |                  |     |
|-----|------------------|-----|
| 叶尚思 | 西安交通大学出版社        | 编 审 |
| 刘仲川 | 机械电子部郑州机械研究所     | 工程师 |
| 朱兆雪 | 西安交通大学出版社        | 副编审 |
| 朱继洲 | 西安交通大学核反应堆工程教研室  | 副教授 |
| 何正嘉 | 西安交通大学机械监测与诊断研究室 | 副教授 |
| 周庆泽 | 中国建筑工业装备公司       | 高 工 |
| 杨叔子 | 华中理工大学机械工程系      | 教授  |
| 屈梁生 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 周勤之 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 胡荣晋 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 俞培松 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 施维新 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 高金吉 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 黄 仁 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 谢华锬 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 黄昭毅 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 雷继尧 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |
| 潘瑞麟 | 西安交通大学机械工程系      | 教授  |

# 目 录

## 前 言

## 第一章 应力腐蚀及环境氢脆故障分析

- 一. 定义及范畴 ..... ( 1 )
- 二. 应力腐蚀破裂的类型 ..... ( 2 )
- 三. 应力腐蚀破裂及环境氢脆破裂的一般过程 ... ( 5 )
- 四. 产生应力腐蚀及环境氢脆的条件 ..... ( 7 )
- 五. 影响应力腐蚀及环境氢脆的因素 ..... ( 8 )
  1. 物理冶金因素 ..... ( 8 )
  2. 力学因素 ..... ( 15 )
  3. 介质环境因素 ..... ( 17 )
- 六. 应力腐蚀及环境氢脆的特点 ..... ( 20 )
- 七. 环境氢脆破裂机理 ..... ( 24 )
  1. 氢的扩散机理 ..... ( 24 )
  2. 内压理论 ..... ( 26 )
  3. 吸附理论 ..... ( 27 )
  4. 位错输运理论 ..... ( 29 )
  5. 晶格弱化理论 ..... ( 30 )
  6. 氢化物或富氢相析出理论 ..... ( 32 )
  7. 氢促进了塑变 ..... ( 34 )
- 八. 应力腐蚀破裂机理 ..... ( 35 )
  1. 表面保护膜破裂理论 ..... ( 36 )
  2. 活性通道理论 ..... ( 38 )
  3. 阳极快速溶解理论 ..... ( 40 )

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 4. 应力吸附破裂理论 .....     | ( 41) |
| 5. 固体腐蚀产物楔入作用理论 ..... | ( 43) |
| 6. 隧洞形孔蚀撕裂理论 .....    | ( 45) |
| 7. 位错运动致裂理论 .....     | ( 46) |
| 8. 以机械破裂为主的两段论 .....  | ( 48) |

## 第二章 应力腐蚀及环境氢脆测试方法

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| 一. 应力腐蚀及环境氢脆敏感性的判据 .....            | ( 50) |
| 1. 开裂时间 $t_c$ 及断裂时间 $t_f$ .....     | ( 50) |
| 2. 临界应力 $\sigma_{sc}$ .....         | ( 51) |
| 3. 破裂深度 $h_f$ .....                 | ( 51) |
| 4. 试样破裂百分比 .....                    | ( 52) |
| 5. 应力腐蚀破裂敏感系数 $\alpha_{sc}$ .....   | ( 52) |
| 6. 应力腐蚀破裂临界应力强度因子 $K_{Isc}$ .....   | ( 53) |
| 7. 裂纹扩展速率 $da/dt$ 及裂纹扩展速度 $v$ ..... | ( 53) |
| 8. 破裂电位范围及临界破裂电位 .....              | ( 54) |
| 二. 试样及测试方法的类型 .....                 | ( 56) |
| 1. 试样类型 .....                       | ( 56) |
| 2. 测试方法分类 .....                     | ( 56) |
| 3. 应力腐蚀破裂试验中的困难 .....               | ( 57) |
| 三. 应力腐蚀及环境氢脆敏感性常用测试                 |       |
| 方法简介 .....                          | ( 57) |
| 1. 拉伸试验 .....                       | ( 57) |
| 2. 弯曲试验 .....                       | ( 59) |
| 3. U 形弯曲试验 .....                    | ( 62) |
| 4. C 形环试验 .....                     | ( 63) |
| 5. O 形环试验 .....                     | ( 65) |

|                                                |       |
|------------------------------------------------|-------|
| 6. 叉形试验 .....                                  | ( 66) |
| 7. 薄板预变形试验 .....                               | ( 67) |
| 8. 焊接接头应力腐蚀试验 .....                            | ( 67) |
| 9. 管状试验 .....                                  | ( 68) |
| 10. 锅炉碱脆模拟试验装置 .....                           | ( 69) |
| 11. 挂片试验 .....                                 | ( 71) |
| 四. $K_{Isc}$ 、 $J_{Isc}$ 、及 $da/dt$ 测试方法 ..... | ( 71) |
| 1. 试样分类 .....                                  | ( 71) |
| 2. 恒负载 $K_I$ 增加试样 .....                        | ( 73) |
| 3. 恒位移 $K_I$ 减小试样 .....                        | ( 84) |
| 4. 恒 $K_I$ 试样 .....                            | ( 89) |
| 5. $K_{Isc}$ 及 $da/dt$ 的测试步骤 .....             | ( 92) |
| 6. $J_{Isc}$ 试验 .....                          | ( 95) |
| 五. 慢应变率法试验 .....                               | ( 97) |
| <b>第三章 低碳钢设备应力腐蚀及环境氢脆典型故障分析及预防措施</b>           |       |
| 一. 概述 .....                                    | (100) |
| 二. 碱脆破裂 .....                                  | (100) |
| 1. 现象 .....                                    | (100) |
| 2. 机理 .....                                    | (103) |
| 3. 影响因素 .....                                  | (107) |
| 4. 预防措施 .....                                  | (114) |
| 三. 硝盐破裂 .....                                  | (116) |
| 1. 现象 .....                                    | (116) |
| 2. 机理 .....                                    | (116) |
| 3. 影响因素 .....                                  | (117) |

|              |       |
|--------------|-------|
| 4. 预防措施..... | (128) |
|--------------|-------|

## 第四章 高强钢设备应力腐蚀及环境氢脆典型故障分析及预防措施

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 一. 概述 .....             | (130) |
| 二. 在海水及盐水中的应力腐蚀破裂 ..... | (130) |
| 1. 现象 .....             | (130) |
| 2. 机理 .....             | (131) |
| 3. 影响因素 .....           | (132) |
| 4. 预防措施 .....           | (146) |
| 三. 硫化物破裂 .....          | (148) |
| 1. 现象 .....             | (148) |
| 2. 机理 .....             | (149) |
| 3. 影响因素 .....           | (149) |
| 4. 预防措施 .....           | (154) |

## 第五章 不锈钢设备应力腐蚀破裂典型故障分析及预防措施

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 一. 概述 .....             | (155) |
| 二. 在氯化物溶液中的应力腐蚀破裂 ..... | (155) |
| 1. 现象 .....             | (155) |
| 2. 机理 .....             | (156) |
| 3. 影响因素 .....           | (157) |
| 4. 预防措施 .....           | (170) |
| 三. 在高温水中的应力腐蚀破裂 .....   | (173) |
| 1. 现象 .....             | (173) |
| 2. 机理 .....             | (174) |
| 3. 影响因素 .....           | (174) |

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| 4. 预防措施 .....                          | (182) |
| <b>第六章 其它金属材料的应力腐蚀及环境氢脆典型故障分析及预防措施</b> |       |
| 一. 黄铜季裂 .....                          | (187) |
| 1. 现象 .....                            | (187) |
| 2. 机理 .....                            | (187) |
| 3. 影响因素 .....                          | (188) |
| 4. 预防措施 .....                          | (191) |
| 二. 高强度铝合金的应力腐蚀破裂 .....                 | (196) |
| 1. 现象 .....                            | (196) |
| 2. 机理 .....                            | (197) |
| 3. 影响因素 .....                          | (198) |
| 4. 预防措施 .....                          | (204) |
| 三. 钛合金的应力腐蚀破裂 .....                    | (205) |
| 1. 现象 .....                            | (205) |
| 2. 钛合金在水溶液中的应力腐蚀破裂 .....               | (205) |
| 3. 钛合金在有机溶液中的应力腐蚀破裂 .....              | (206) |
| 4. 钛合金在热盐中的应力腐蚀破裂 .....                | (207) |
| 5. 钛合金在四氧化二氮中的应力腐蚀破裂 .....             | (208) |
| 6. 钛合金在红色发烟硝酸中的应力腐蚀破裂 .....            | (208) |
| 7. 钛合金在熔融盐中的应力腐蚀破裂 .....               | (208) |
| 8. 钛合金通过液态和固态金属的破裂 .....               | (209) |
| 9. 钛合金在气体介质中的应力腐蚀破裂 .....              | (210) |

## 参考文献

# 第一章 应力腐蚀及环境 氢脆故障分析

## 一、定义及范畴

关于应力腐蚀破裂很难给它下一个科学的定义。一般地说，把在一定应力作用下的金属构件，在特定的腐蚀环境中，造成的低应力脆性破坏形式，称之为应力腐蚀破裂。就是说，应力腐蚀破裂是金属材料在应力和腐蚀介质的联合作用下所产生的一种特殊的破裂形式。这里所指的应力，可以是外载，也可以是由于各种加工过程或装配过程所形成的内应力；这里所指的腐蚀环境，主要是指能够造成电化学腐蚀的各种电解质溶液；这里所指的低应力脆性破坏，往往是在应力水平低于材料的屈服极限的情况下造成的脆性破坏，其破坏形式是以裂纹的扩展而引起的失稳断裂。例如，在含有氯离子的介质中，引起铬镍奥氏体不锈钢应力腐蚀破裂的临界应力值  $< 19.6 \text{ N/mm}^2$ ，正是由于这个原因，所以应力腐蚀破裂是一种极其危险的破坏形式。

在应力腐蚀破裂中，应力和腐蚀的作用是相互促进的，不是简单的叠加。也就是说，不存在应力时，单纯的腐蚀作用不会产生这类破裂；同样，不存在腐蚀时，单纯的应力作用也不会产生这类破裂。金属材料在有应力存在的情况下，电极电位要向负方向移动，也就是加速腐蚀的进行；如果金

属材料受力不均匀，那么高应力区有可能成为阳极，低应力区成为阴极，产生所谓差异应力电位差，使高应力区产生局部腐蚀。由于局部腐蚀会造成应力集中，引起金属破裂，这就是在应力作用下的一种特殊的腐蚀破坏形式。环境氢脆是应力腐蚀的一种形式。

## 二、应力腐蚀破裂的类型

应力腐蚀破裂按照电化学的观点，基本上可以分为两大类，如图 1-1 所示。一类是裂纹尖端处于阳极区，以阳极

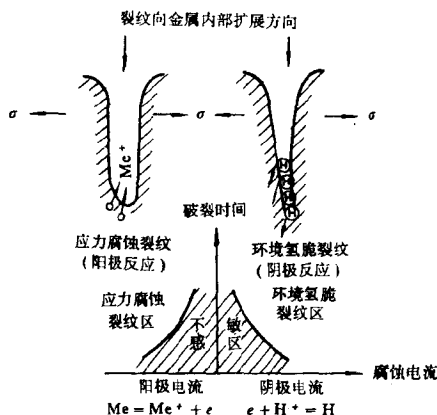


图 1-1 应力腐蚀破裂和环境氢脆破裂模式图

快速溶解占主导地位的，称之为应力-阳极开裂，通常称这类破裂型式为应力腐蚀破裂；另一类是裂纹尖端处于阴极区，以阴极反应为主，阴极反应的结果是原子氢大量地进入金属的内部，产生氢脆，这种形式的破坏，称之为应力-阴