

应力腐蚀

上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

应 力 腐 蚀

孝 感 县 化 肥 厂 等 译

成 都 291 信 箱 203 分 箱 等 校

上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

1 9 7 5 年 3 月

毛主席语录

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

……一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

前 言

为适应当前化肥及石油化工生产发展的需要,配合引进大型合成氨及乙烯装置的建设,了解并掌握国外有关技术动向及水平,我组将针对石油、化工设备的有关课题,分专题组织翻译、出版国外有关资料、文献。

应力腐蚀是化工设备经常发生的一种局部腐蚀类型,近年来国内外对此种腐蚀型式给予很大的重视与研究。为此我们选择了日本“金属材料”杂志 1973 年 11 月号应力腐蚀专刊有关文章,并收入了上海科技情报所承译的“高强度钢硫化物腐蚀裂缝”及山东化工学院,浙江化工学院译校的“碳酸盐溶液中碳钢的应力腐蚀断裂”两文供从事化工设备设计、制造、使用及一机、冶金部门进行腐蚀及化工用钢工作的同志参考。

本资料由孝感县化肥厂敖君山同志承译,成都 291 信箱 203 分箱甘建衡同志校对。

由于水平所限,错误之处望请指正。

本资料出版过程中,承高桥化工厂、宜兴化肥厂大力支持,一并于此致谢。

上海化工设计院

石油化工设备设计建设组

1975 年 3 月

目 录

一、碳钢及低合金钢的应力腐蚀	1
二、不锈钢的应力腐蚀	7
三、焊接设计和焊接施工对应力腐蚀的影响	18
四、现场使用的应力腐蚀试验方法	24
五、化工设备的应力腐蚀事例及其防止	29
六、高强度钢的硫化物腐蚀裂缝	47
七、碳酸盐溶液中碳钢的应力腐蚀断裂	73

碳钢及低合金钢的应力腐蚀

〔日〕 滕田 达等

在各种相应介质中, 碳钢及低合金钢(添加元素为 5% 以下的钢)都具有应力腐蚀裂纹(以下简称为 SCC^[注])敏感性。下面, 选择具有代表性的介质——水及盐水、硫化物、氢气、硫酸、烧碱、液氨, 就所涉及 SCC 的材料因子的影响整理一些数据和资料, 作为上述介质条件下的选材参考。

1. 水及盐水

图 1^[1] 表示在四种不同的介质中, 使用有缺口的螺栓状试样进行 SCC 试验的实例。由图可知怎样的水是否有害, 3% 的食盐水(近似于海水)就比蒸馏水更为有害。在大气中, 由于降雨或结露, 必须注意所使用的材料基本上可认为是同在水中一样的。在水或盐水中对 SCC 敏感性最大的材料因子是强度。图 2^[2] 是各种钢在蒸馏水中经 100 小时后, 将其 SCC 强度作为屈服强度的函数予以归纳整理的结果。图中的每条曲线代表着几根试样的试验结果, 试样为有缺口的螺栓。如图, 对于普通的低合金钢, 当 $\sigma_{0.2}$ 约为 110 kg/mm^2 (与此相当的抗拉强度约为 125 kg/mm^2) 时, SCC 效应不敏感, 只随着屈服强度的增加, SCC 强度上升; 当屈服强度再增大时, SCC 强度则转为随屈服强度的增加而下降。对于这种下降, 通过在化学成分及热处理上的努力, 虽然多少可取得一些改善效果, 但对于 $\sigma_{0.2}$ 在 130 kg/mm^2 (抗拉强度为 150 kg/mm^2) 以上的材料, 其破坏是极为敏感的, 当具有缺口时, 负荷应力在屈服点以下, 往往就有破坏的危险。

图 3^[1] 是当应力集中系数 α_k 选为 5、10 及 ∞ (产生裂纹)三个阶段时, 研究同样关系的结果。在图 3 中横轴表示抗拉强度, 由图可知, SCC 所引起的结果以材料的抗拉强度来表示, 按所选 α_k 的顺序, 分别为 140、125 及 110 kg/mm^2 (试样的缺口强度更低值, 图中未表示出来)。

图 4^[3] 是各种钢在海岸地带 SCC 因所引起的断裂时间和屈服强度的关系, 图中的试验采用曲杆试样进行, 试样承受的应力为 75% 的屈服强度, 图中各试点至少都是 5 个试样的平均寿命值。除不锈钢外, 其他的钢在海岸气体介质中, 屈服强度在 126 kg/mm^2 以内, 它们都具有 SCC 的抵抗性, 当屈服强度约在 $126 \text{ kg/mm}^2 \sim 147 \text{ kg/mm}^2$ 区间时, 有的材料会发生断裂, 当在 147 kg/mm^2 以上时, 所有的都会断裂。

除强度标准以外, 具有考虑价值的首先是材料的化学成分。其要点是: (1) 一般来说, 抗拉强度相同的材料, 含 C 量为 0.2% 的比含 C 量为 0.4% 的耐蚀性好; (2) 添加 Ti 可增大耐蚀性。在材料中添加 Al、Mo、Nb、V、Cr 等, 有时也有改善耐蚀性的效果; (3) P、N、Pb、O 是有害于耐蚀性的元素, S 的影响不大。现在, 桥梁等所使用的高强度螺栓(主要是 11T 螺栓)就体现了以上的结论, 在这些地方一般所使用的钢种是 0.2% C-Mn-Cr $\sim$ 0.1% Ti 钢以及 SCM 22 钢, 对于 10T 以下的螺栓也大量地使用 0.4% C 钢。比如说, 大量地使用 SC 类

注) SCC 是 Stress corrosion crack 之略称——校注

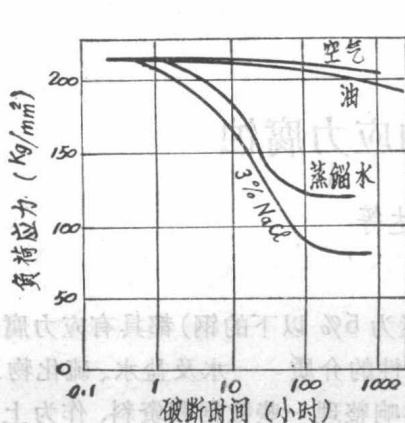


图1 在空气、油、蒸馏水以及食盐水中的 SCC 敏感性
[材料为 SCM24; σ_b 150, $\sigma_{0.2}$ 129, δ 16, ψ 60 $\alpha_k=10$ (应力集中系数)]

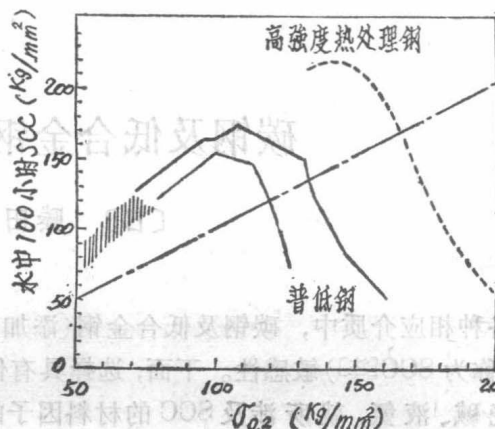


图2 $\sigma_{0.2}$ 与 SCC 强度的关系
[$\alpha_k=10$ (应力集中系数)、介质为蒸馏水、温度 25°C]

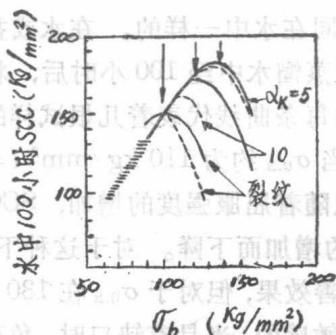


图3 应力集中系数 α_k 的影响

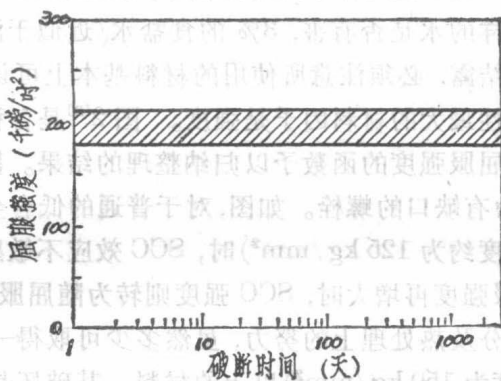


图4 承受屈服强度 75% 的应力并暴露于海岸的钢的应力腐蚀性能
(材料: 合金结构钢、超高强度钢、5%Cr 热处理模具钢)

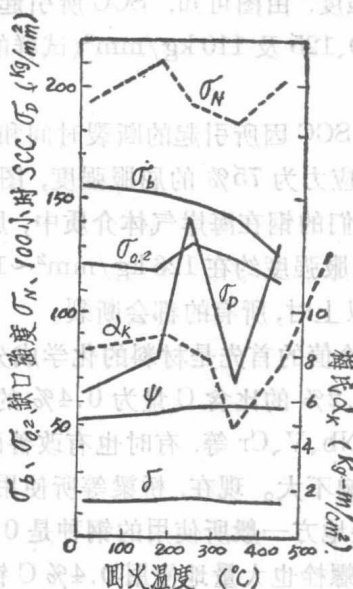


图5 回火性能曲线与水中 SCC 敏感性之间的关系

钢。其次,对于材料的热处理应予以注意。图 5^[6] 是对于 0.2% C-Cr 钢的所谓回火性能曲线与水中 SCC 强度的关系。由图可知,材料维持在淬火状态和低温回火脆性温度(350°C)时最为敏感。这些,仅仅用前面谈到的强度标准是难以解释的。特别是,在保持淬火状态时,却贝值没有降低。这点,在开始进行 SCC 试验就可看出,其次还应注意到的就是电镀。镀锌和镀锡极为有害,在镀镉和镀铬后进行低温干燥处理,(温度 150~200°C,脱氧处理 10~20 小时)有一定的效果。最后,顺便提一下,最近,有人^[7]发现把螺栓的表面进行软化处理,即便是 13T 或 15T 级别的材料,也可得到很好的耐蚀性。

2. 硫化物

就硫化物裂纹而言,最重要的材料因子是材料的强度标准和它的显微组织。分别如图 6 和图 7 所示。由图 6 可知:(1)材料强度(屈服强度)增加,临界应力下降;(2)同一强度标准进行比较,以高温回火的马氏体,比均匀分布微细的球状碳化物组织好;而含有未回火的马氏体组织最差;经缓慢冷却、正火、等温相变过程生成的粗晶状及含层状碳化物组织者居于二者之间。如图 7 所示,当以 K_{1SCC} 取代临界应力时,仍然会得到相同的结果。NACE 以实验资料及实践经验为基础,特提出如下的注意之点^[9], (1)对淬火钢或正火合金钢以最低温度 621°C 回火时,应使 $R_c \leq 22$, 屈服点 $\leq 63 \text{ kg/mm}^2$; (2)对焊接件以最低温度 621°C 进行焊后热处理时,应使 $R_c \leq 22$; (3)对冷作加工的钢以最低温度 621°C 加热时,应使 $R_c \leq 22$ 。但是,这些标准对于 80 KHT(抗拉强度 ≥ 80 , 屈服点 $\geq 70 \text{ kg/mm}^2$) 是危险的, N-80 是处于边界附近。

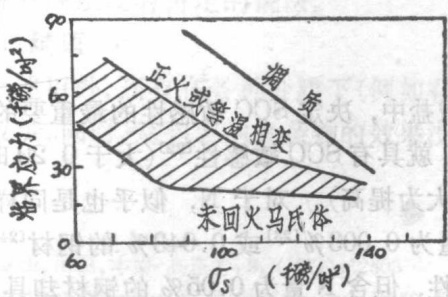


图 6 硫化物 SCC 临界应力和材料强度的关系,以显微组织的影响

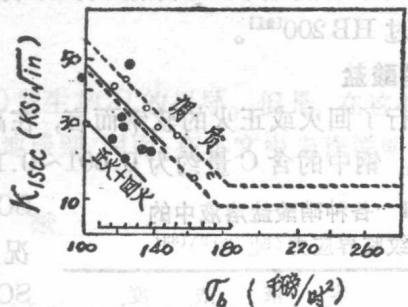


图 7 饱和 H₂S 中 K_{1SCC} (临界应力扩大系数)和材料强度及显微组织的关系

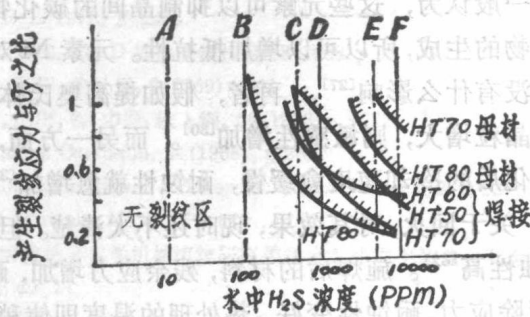


图 8 水中的 H₂S 浓度和焊接材料的临界应力值的关系

- A: 精制 LPG 球形容器
- B: 精制 LPG 产品分离器
- C: 石脑油脱硫产品分离器
- D: 石脑油脱硫卸料罐及塔顶馏出物储罐
- E: 煤油脱硫产品分离器、气体回收丙烷塔塔顶储罐
- F: 煤油脱硫卸料罐、塔顶馏出物储罐

注: 是应力腐蚀裂纹开始扩散的应力强度因子,表示特殊性的强度的系数 $K_1 = \sigma \sqrt{xa}$, 故单位为 $K_{si} \sqrt{\text{in}}$, 量纲是公斤/时²√时。

在添加元素中, Ni 是有害元素, 即使 $R_c \leq 22$, 也不应含有 1% 以上的 Ni^[10]。之所以是这样, 是因为有如下的看法^[8]: 含 Ni 钢 A_1 相变点降低, 回火时, 易超过相变点而生成没有回火的马氏体。

图 8^[11] 表示对焊接件进行现场试验得到的 H_2S 浓度和临界应力的关系, 试样为光滑试片。

从材料的破坏时间和温度的相互关系可知^[12], 在室温时具有最大的敏感性。

3. 氢

在氢介质中, 材料的缺口强度下降。这点, 特别是高强度材料更为明显^[13]。然而, 当材料没有缺口时, 氢对强度的影响不大明显, 但断面收缩率会降低。

对于 SCC, 材料强度仍是最重要的因子。强度低材料, 在接近 K_{ISCC} 和 K_I 时, 对于 1 大气压下的 H_2 来说, H_2 对其影响很小。就 SCC 敏感性和温度的关系而言, 现在有这样的报导^[15], 即, SCC 敏感性最大的温度(从轧材来看)是 $-50^\circ F$, 加工材是 $32^\circ F$, 若超过 $212^\circ F$, H_2 对 SCC 的影响就不存在。另外, 若 H_2 中混有 O_2 时, 则 SCC 可明显地受到抑制^[17]。在 H_2 中混有 SO_2 时, 也具有同样的效果^[18]。而在高温高压 H_2 中, 因受氢腐蚀, 材料会发生劣化, 在这样的介质中应按 Nelson 图^[19]选材。

4. 硫酸

低强度结构钢似乎不发生 SCC。然而, 有产生泡疤的事例^[20], 一般认为, 这是因为腐蚀产生的氢, 积聚在夹杂物四周而发生高压的缘故。因此, 与镇静钢(全脱氧钢)或半镇静钢(半脱氧钢)相比, 沸腾钢(不脱氧钢)的夹杂物多, 所以它的耐蚀性差。NACE 建议其焊接处的硬度不超过 HB 200^[21]。

5. 硝酸盐

对进行了回火或正火的软钢而言, 在高温硝酸盐中, 决定 SCC 敏感性的最重要的因子是含碳量。钢中的含 C 量约为 0.001~0.19% 时, 就具有 SCC 敏感性^[22](大于 0.20 时, 耐 SCC 性能大为提高)。

表 1 各种硝酸盐溶液中的
裂纹临界应力(吨/时²)^[33]

硝酸盐	溶 液 浓 度			
	8N	4N	2.5N	1N
NH ₄ NO ₃	1	1.5	3.5	6
Ca(NO ₃) ₂	2.5	3.5	6.0	11.5
LiNO ₃	2.5	4	9.5(2N)	11.5
KNO ₃	3	4.5	7	12
NaNO ₃	4	9.5	11	13

对于 N, 似乎也是同样的情况, 含 N 量为 0.003%^[23] 或 0.043% 的钢材^[24] 具有 SCC 敏感性, 但含 N 量为 0.05% 的钢材却具有抵抗性^[25]。在添加元素中, 可增加抵抗性的是与 C、N 容易化合的 Cr、Ta、Nb、Ti、Mn 等元素^[26, 27, 28, 29]。一般认为, 这些元素可以抑制晶间的碳化物和氮化物的生成, 所以可以增加抵抗性。元素 Ni 对于 SCC 没有什么影响^[27]。再者, 假如提高奥氏体化温度, 晶粒增大, 则敏感性增加^[30]。而另一方面, 奥氏体化后的冷却速度愈缓慢, 耐蚀性就愈增加^[31]。一般认为, 这是因为影响了 C 的分布的缘故。关于回火, 对其效果, 现时还不太清楚。但是, 一般来说, 珠光体组织比球状碳化物组织耐蚀性高^[32]。施焊后的材料, 残余应力增加, 耐蚀性变差, 但若以 $1200^\circ F$ 的温度进行热处理消除应力, 耐蚀性变好。热处理的温度即使稍低, 比如说是 $750^\circ F$, 也可以得到相当的耐蚀性^[31]。还有, 硝酸盐溶液产生 SCC 的能力还因阳离子的种类不同而有差异, 硝酸性强的, 产生 SCC 的能力大^[33](见表 1)。另外, 氧化剂(KMnO₄、MaSO₄ 等)一般可以促进 SCC 的生成, 但不溶化生成铁离子的稳定添加剂 Na₂CO₃、

Na_2HPO_4 等)具有抑制作用。

6. 烧碱

一般认为,所有的碳钢在烧碱溶液中都或多或少地产生 SCC。但是,这方面的研究资料还比较少。据认为,产生 SCC 的最低浓度约为 5% NaOH ^[34]。图 9 是 NACE 委员会向化学公司报送的测试调查结果按氢氧化钠的浓度和温度关系整理而得^[35]。如图所示,发生 SCC 的临界温度为 140°F (60°C)。所以设备制造行业往往把这个温度作为施焊后需要消除应力退火的下限温度^[36]。

7. 液氨

通常,液氨容器所用的材料是 ASTM A 216 B 级, A 285、ASME case 1056、ASTM A 202 B 级、USS “T-1”。这些材料试片置于液氨设备内试验的结果表明^[37],除 A 212 外,其余都具有 SCC 敏感性。应特别提出的是,试样的强度越高,则破损数越多,即便是 A 212,在现场贮氨设备内也有破坏事例。冷作或焊接增加材料的裂纹敏感性,但消除应力热处理对于耐 SCC 是有效的。另外,有人认为^[37],液氨中存有空气和 CO_2 是产生 SCC 的条件,而氨中含有 0.1~0.25% 的水时,则不产生 SCC。不过,在目前,因实验资料不完善,对于裂纹发生的条件及其防止方法还没有肯定的说法。

8. 结语

上述以外,还有在各种介质下(例如有机溶剂)发生 SCC 的报导。但是,在这些报导中,数据较少,同时,对包含的夹杂物的效果没有详尽地谈到,因而,在本文中未作说明。

参 考 文 献

- [1] 藤田,山田,中原:高压力,9,(1971)p.2303
- [2] S. Yamamoto and T. Fujita: Fracture 1969. Proc. Second Int'l Conf. on Fracture. PAPER 36, p.425.
- [3] E. H. Phelps: “Stress Corrosion Behavior of High Strength Steels” Panel discussion 27 “Problems, Prevention and Theories of Corrosion” Proc. Seventh World Petroleum Congress, Elsevier publishing Co. 1967.
- [4] C. S. Carter and M. V. Hyatt: Int'l Conf. SCC and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Preprint No. E-1. 1973, France.
- [5] 山本,藤田: R&D 神户制钢技报 18(1968)p.93
- [6] 山本,藤田: 热处理,9(1969)p.301
- [7] 藤田,山田,谷,中原: 铁と钢, 59(1973)p.S272
- [8] E. Snape: Corrosion, 24(1968), p.261.
- [9] NACE Committee T-1B Report: Mater Protect, 2(1963)p.89.
- [10] R. N. Tuttle: Mater. Protect., 9(1970)p.11.
- [11] 日本溶接协会化学机械溶接研究委员会高张力钢耐食分科会: “高张力钢の硫化水素应力腐食割れに関する研究”昭 40. 11
- [12] H. E. Townsend: Corrosion, 28(1972)p.39.
- [13] J. E. Campbell: DMIC report S-31, April(1970)
- [14] G. Sandoz: Met Trans., 3(1972)p. 1169.
- [15] W. Hofmann and W. Pauls: Welding J., 44(1965)p.225-S
- [16] D. P. Williams and H. G. Nelson: Met. Trans., 1(1970)p.63.

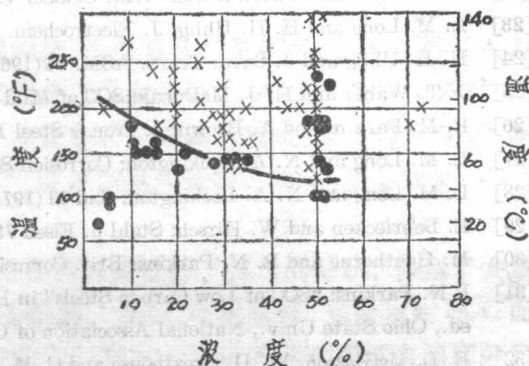


图 9 温度和 NaOH 的浓度对产生 SCC 的影响

- [17] G. G. Hancock and H. H. Johnson: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966)p.513.
- [18] H. W. Lin and P. J. Ficalora: Int. J. Fract. Mech., 8(1972)p.223
- [19] G. A. Nelson: Hydrocarbon Processing, 45(1966)p.201
- [20] H. T. Effinger, M. L. Renquist; A. G. Wachter and J. G. Wilson: Oil and Gas. J. No. 2(1951)p.99.
- [21] NACE Standard, Recommended Practice-Methods and Controls to Prevent In-Service Cracking of Carbon Steel (P-1) Welds in Corrosion Petroleum Refining Environments, 1972.
- [22] R. N. Parkins: J. Iron & Steel Inst. October (1952)p.149.
- [23] L. M. Long and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc. 112(1965)p.964.
- [24] H. H. Uhlig and J. Sava: Trans. ASM. 56(1963)p.361
- [25] J. T. Waber and H. J. McDonald: SCC of Mild Steels. Corrosion Publishing Co., Pittsburgh, 1947.
- [26] R. M. Parkins and A. Brown: J. Iron & Steel Inst., September (1959)p.45.
- [27] L. M. Long and N. A. Lockington: Corrosion Science, 7(1967)p.447
- [28] L. M. Long and N. A. Lockington: ibid 11(1971)p.853.
- [29] E. Baerlecken and W. Hirsch: Stahl u. Eisen 73 (1953)p.785.
- [30] M. Henthorne and R. N. Parkins: Brit. Corrosion J. 5(1967)p.186.
- [31] R. N. Parkins: "SCC of Low Carbon Steels" in Proc. Conf on Fundamental Aspects of SCC. R. W. Staehle, ed., Ohio State Univ., National Association of Corrosion Engineers, 1967, p. 361.
- [32] R. L. McGlasson, W. D. Greathouse and C. M. Hudgins: Corrosion, 16(1960)p. 113.
- [33] R. N. Parkins, R. Usher: Proc. First Int'l Congr. Metallic Corrosion p. 289.
- [34] A. A. Berk and W. F. Waldeck: Chem. Eng., 57(1950)p.235.
- [35] H. W. Schmidt, P. J. Gegner, G. Heinemann, C. F. Pogacar, E. H. Wyche: Corrosion, 7(1951)p.295.
- [36] 松岛: 第 20. 21 回西山纪念技术讲座“铁钢材料的环境脆化”日本钢铁协会 p.43.
- [37] A. W. Loginow and E. H. Phelps: Corrosion. 18(1962)p.299t.

参考文献

不锈钢的应力腐蚀

〔日〕 伊东直也 吉野睦荣

不锈钢的用途极为广泛,它不仅在化学、合成纤维、造纸等工厂里使用,而且还用于火力及原子能发电站、汽车制造业、建筑业、酿造和制酪等各种食品工业,甚至于扩大到厨房、暖室等一般的家庭生活中。由于它的应用广泛,不锈钢的应力腐蚀裂纹(以下简称 SCC)事故在各个方面都曾多次发生^[1]。腐蚀统计表明^[2,3],在不锈钢的腐蚀事故中,最多的是 SCC,谋求对 SCC 的有效防止,是人们的强烈愿望。

多年来,经过许多研究,对与 SCC 现象有关的各种因素进行了详尽的分析,得到了大量的资料,积累了相当多的数据,发展了耐 SCC 的不锈钢。然而,在现阶段,完全可耐 SCC 而又比较廉价的材料基本上还没有找到,况且,仅仅依靠材料这一项还不能达到解决问题的目的。因而,在目前,真正地抓住有关的装置、机器的构造和腐蚀介质的性质,确保最合适材料的选择、进行恰当的加工成形、建立具有成效的经常性的维护管理等一系列综合的防蚀体系,这就是最好的防 SCC 措施。为此,对于发生 SCC 的机理、腐蚀介质的作用、金属材料方面的各种影响因子以及耐 SCC 不锈钢的发展现状都有熟悉的必要。

下面,试图在这种思想的指导下进行最基本的论述。

1. 产生 SCC 的原因

一般地说,SCC 是残存在材料中的静应力或负载运行中的动载应力和介质的腐蚀作用一起所引起的裂纹状腐蚀。不锈钢的 SCC,一种情况主要是在氯化物或其他卤化物中发生,另一种情况主要是在含有高温碱的介质中发生。实际上,由于氯化物所引起的 SCC 是绝大多数。由氯化物介质所引起的 SCC 几乎都是穿透晶粒的所谓穿晶裂纹。

由应力腐蚀裂纹的显微照片可见,应力腐蚀的形状可分为:

(1) 穿晶性应力腐蚀裂纹

(2) 晶间性应力腐蚀裂纹两类。奥氏体系不锈钢的应力腐蚀裂纹实际是穿晶裂纹,显微组织有很多分枝,也是穿晶的。

但是实际所见破损事故,除上述典型的穿晶应力腐蚀裂纹以外,晶间析出碳化物,也有沿晶间进行开裂的晶间性应力腐蚀裂纹。这是热加工,成型后进行热处理的封头或管子等常见的事故,这样的晶间性应力腐蚀裂纹必然有氯离子存在,或在高温下工作。

作为裂纹形态之一是裂纹的纹路是穿晶型,裂纹发生的起点有显著的点蚀,往往是由点蚀的底部发生裂纹。这种情况于应力腐蚀裂纹发生之前已发生了点腐蚀,认为应力腐蚀裂纹是由点蚀内的环境条件二次发生的。事故调查证明,晶间性应力腐蚀裂纹占总事故的 20%,穿晶性应力腐蚀裂纹中由点蚀开始的占 40% 弱,其余 40% 强是纯粹的应力腐蚀裂纹。

晶间性应力腐蚀裂纹是与材料的晶间腐蚀敏感性有关,表 1 表示应力腐蚀裂纹敏感性 & 裂纹纹路受敏化处理的影响。

表 1 敏化处理对应力腐蚀裂纹敏感性及裂纹纹路的影响(U 形弯曲试验片)

钢 种	SUS-304				SUS-304L			
	固 溶 化 处 理		敏 化 处 理 (650°C, 2 小时空冷)		固 溶 化 处 理		敏 化 处 理	
试 验 液 体	裂纹有无 ¹⁾	裂纹纹路 ²⁾	裂纹有无	裂纹纹路	裂纹有无	裂纹纹路	裂纹有无	裂纹纹路
42% MgCl ₂ 沸腾	×	T	×	T	×	T	×	T
0.1 NaCl 90°C	0	—	0	—	0	—	0	—
4% NaCl 沸腾	0	—	×	I	0	—	0	—
20% NaCl 102°C	×	T	×	I(T)	×	T	×	T
20% NaCl 沸腾	×	T	×	I(T)	×	T	×	T
20% NaCl 沸腾 +1%Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	×	T	×	I ₁ T	×	T	×	T

钢 种	SUS-316				SUS-316L			
	固 溶 化 处 理		敏 化 处 理		固 溶 化 处 理		敏 化 处 理	
试 验 液 体	裂纹有无	裂纹纹路	裂纹有无	裂纹纹路	裂纹有无	裂纹纹路	裂纹有无	裂纹纹路
42% MgCl ₂ 沸腾	×	T	×	T	×	T	×	T
0.1 NaCl 90°C	0	—	0	—	0	—	0	—
4% NaCl 沸腾	0	—	×	I	0	—	0	—
20% NaCl 102°C	0	—	×	I	—	—	—	—
20% NaCl 沸腾	0	—	×	I(T)	0	—	—	—
20% NaCl 沸腾 +1%Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	×	T	×	I(T)	×	T	×	T

注: ¹⁾ 0: 240 小时浸渍试验不产生裂纹

×: 240 小时浸渍试验产生裂纹

²⁾ T: 穿晶裂纹

I: 晶间裂纹

I(T): 晶间裂纹部分穿晶裂纹

I₁T: 晶间裂纹与穿晶裂纹共存

多年来,人们对 SCC 的生成机理予以研究和争论。到目前为止,已提出了许多学说。但是,最为详尽的是由长谷川正义等^[4,5]提出的以所谓“保护膜破坏处的短时间快速溶解和腐蚀处的再钝化为基本的保护膜破坏”说^[6~8]。当前,这种说法得到了人们的广泛支持。此外,还提出了所谓在阳极溶解过程中发生的氢被裂纹内表面吸附引起钢的脆化而产生 SCC 成长的过程,以它为重要或主要作用的学说^[2,9~11]。

对于不锈钢的 SCC,除在本节开头时所谈到的两种情况外,还有如下的两种情况,即:(1)由于聚硫碳酸的奥氏体不锈钢晶间型 SCC;(2)弱酸性 H₂S 水溶液中的铁素体系及马氏体系不锈钢 SCC。对形成前者的主要原因是碳化铬的晶间析出,它特别发生在重油脱硫装置;对于后者,是由于 H₂脆化因阳极溶解而形成,和所谓 SCC 有所不同。这些在本文中不准备涉及。以下以最常见的由氯化物引起的 SCC 为主进行论述。

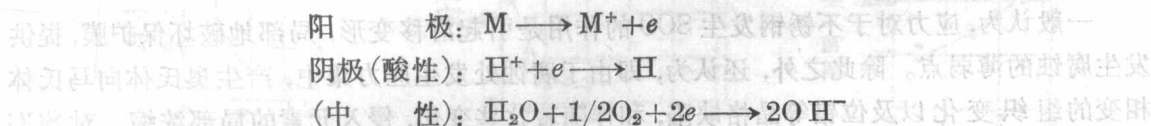
2. 环境方面的影响因素

(1) 氯离子浓度 氯离子浓度愈高, SCC 愈容易发生, 如图 10 所示。由图可知, 发生 SCC 极限氯离子浓度是相当低的, 只要 Cl^- 浓度为正数, 在低微含量的水中, 比如热水锅炉、热交换器等因局部沸腾而引起氯离子浓缩时, 确实也能发生 SCC。从典型情况来看, 在 Cl^- 浓度仅 1 ppm 时在溶液的气相处也曾发生过 SCC 的事例^[12], 这也是因为在气相部位发生 Cl^- 浓缩的缘故。实际上, Cl^- 浓度这样低地使用条件是相当多的, 所以, 引起氯化物 SCC 的环境是极多的。

(2) 还原剂和氯化物

仅有氯离子存在, 常常不发生 SCC, 因为发生 SCC 的必要条件除氯化物外, 还需要还原剂或氧化剂。

当在阳极发生金属溶解反应时, 由于所生成的电子被阴极获得, 使得阳极反应顺利地进行(缓和极化作用), 而这些电子在阴极被还原。如下式所示, 作为还原剂或氧化剂, 在酸性溶液中主要是氯离子起作用, 在中性水溶液中, 许多情况下, 主要是溶解在水中的氧起作用。



因此, 从中性氯化物溶液中除去溶解在水中的氧, 则不发生 SCC。另外, 对于含有 HCl 的溶液, 由于形成离子使 SCC 的发生成长有了条件, 所以, SCC 发生倾向极为强烈。

(3) 氯化物的种类

关于氯化物的种类, 即阳离子的影响, 研究了几种情况^[13, 14], 象 MgCl_2 、 CaCl_2 、 LiCl 等加水分解呈弱酸性。而 NaCl 、 KCl 、 NaCl_2 之类, 成为水溶液时为中性, 如前所述, 需要溶解在水中的氧等作为氧化剂, 与前者相比较, 产生 SCC 的能力较弱。以上所谈的是氯离子浓度高的情况, 当氯离子浓度 ppm 为微量时, 可以认为阳离子的作用并没有实质性的差异。对于 SCC 的防止, 与其说是稀溶液介质重要, 到不如说是氯化物浓缩的有无或溶液的 pH 值高低更为重要。因此, 与酸性溶液或中性溶液相比较, 氯化物 SCC 在碱性溶液中则明显地难以发生。再者, Cl^- 离子在发生腐蚀的前阶段, 大量的 OH^- 离子阻碍了 Cl^- 吸附到钢表面上, 这也是碱性溶液中难以发生 SCC 的原因之一。

(4) 温度的影响

温度对于 SCC 的发生成长有很大的影响, 比如在实验室试验时, 5% HCl 溶液在 -5°C 的温度下, 就有发生 SCC 的事例^[2]。但是, 实际介质中, 如图 11 所示, 温度必须在 70°C 以上^[15], 至于在 70°C 以下发生 SCC 的事例还没有太多的报导。在常温海水中, 不锈钢易受缝隙腐蚀, 但基本上不发生 SCC^[16]。然而, 由于碳化铬的晶间析出发生组织敏化时引起晶间应力腐蚀裂纹^[17]。

3. 应力的影响

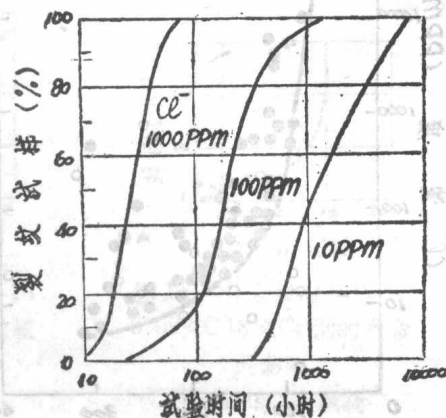


图 10 含微量的 NaCl 高温水中 304 钢的 SCC (温度: 100°C , 应力: 弯曲, Wicking 试验)。

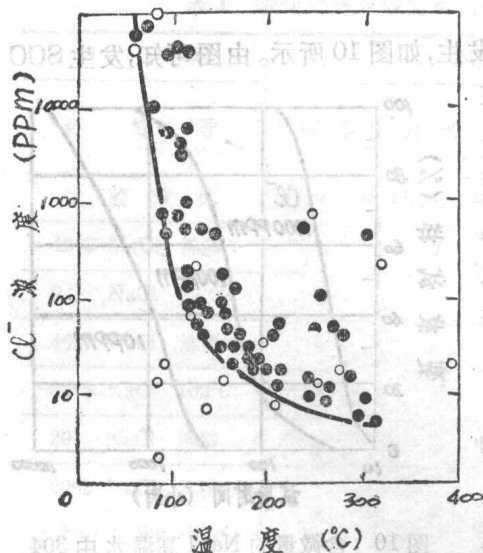


图 11 304 钢在热交换器及冷却管中产生 SCC 时的被冷却流体进口温度和冷却水中氯离子浓度的关系

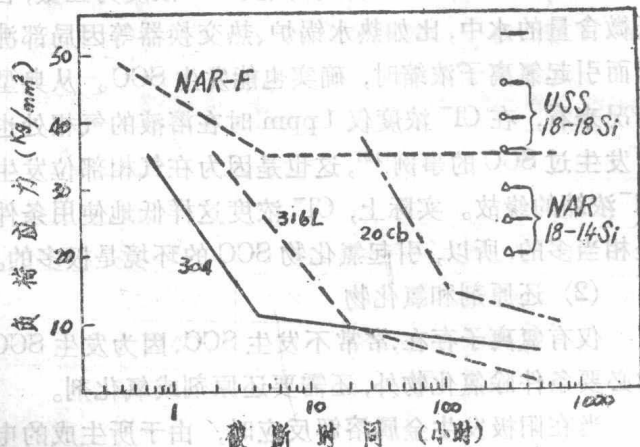


图 12 各种不锈钢在 42% $MgCl_2$ 溶液中的应力——断裂时间曲线

一般认为,应力对于不锈钢发生 SCC 的作用是引起滑移变形,局部地破坏保护膜,提供发生腐蚀的薄弱点。除此之外,还认为,即由于腐蚀处发生应力集中,产生奥氏体向马氏体相变的组织变化以及位错等晶格缺陷,和伴随着这些变化,侵入元素的局部浓缩。对 SCC 的成长过程提供了裂纹通道。发生 SCC 的临界应力值,因晶体构造而不同。对于奥氏体钢来说,它的临界应力值相当低,仅为 $3 \sim 5 \text{ kg/mm}^2$ 。甚至在退火后急冷,由于残余应力也有可能发生 SCC。对于高铬铁素体钢,临界应力值虽还没有求出准确的数字,但作为这种钢的一例,比如 25%Cr $\sim$ 3.5%Mo $\sim$ 1%Ni,其临界应力值为 21 kg/mm^2 左右^[18],至于双相不锈钢的还要更高一些,约达 30 kg/mm^2 。

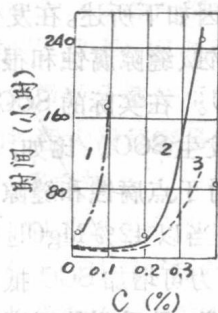
具有代表性的不锈钢应力——断裂时间曲线如图 12 所示。实际上,因对构件或设备等进行焊接施工、弯曲、冲压等工艺时,在许多情况下,存在着相当屈服应力的内应力。所以,双相不锈钢的临界应力尽管有 30 kg/mm^2 ,但还是不能予以绝对的放心。为使残余应力在临界应力之下,应施行消除应力的热处理(SR 处理),关于进行 SR 处理的方法,希望能参考有关的资料。

4. 材料方面的影响因子

材料方面的影响因子主要是:(1)合金元素;(2)晶体构造;(3)表面加工。目前,对它们都已进行了详尽的研究。下面,概要地进行叙述。

(1) 合金元素

关于合金元素的影响,许多的研究都是在 42% $MgCl_2$ 沸腾溶液中以快速试验进行的^[15~19],通过研究,明确了增加 SCC 抵抗性的元素有 C、Ni、Si。相反,对于降低抵抗性的元素发现有 Mo、P、N、Cr(见图 13~18 及表 2)。而对 SCC 影响不太大的元素有 Cu、Mn、S。但是,这样的分析区分并不是不变的。当氯化物环境发生变化时,合金元素对 SCC 的影响就可能有所改变。事实上,合金元素对 SCC 的影响并不能孤立评价。



- 1: Cr16-Ni14 (42kg/mm²)
2: Cr16Ni20Mo1.5 (28kg/mm²)
3: Cr16Ni20Mo1.5 (35kg/mm²)

图 13 C%对奥氏体不锈钢在 MgCl₂ 中裂纹寿命的影响

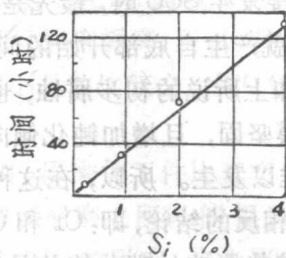


图 14 Si%对 18Cr-12Ni 钢在 42% MgCl₂ 中裂纹敏感性影响 (1100°C 水淬、应力 21 kg/mm²)

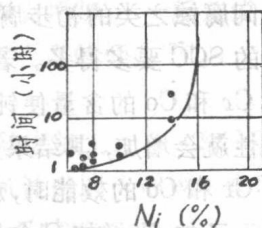


图 15 Ni 含量对 0.07~0.08%C 18%Cr 钢的寿命影响 (42% MgCl₂, 载荷 31.4 kg/mm²)

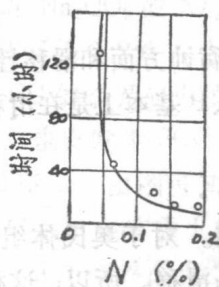


图 16 N 对 19Cr-20Ni (C 0.001~0.005%) 钢在 MgCl₂ 中裂纹寿命的影响

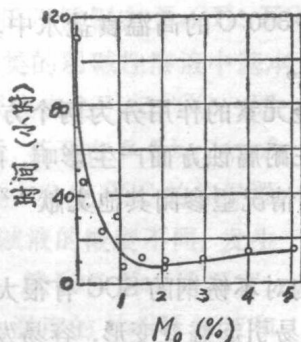


图 17 Mo 对 16Cr-20Ni 钢在 MgCl₂ 中裂纹寿命的影响 (应力 24 kg/mm²)

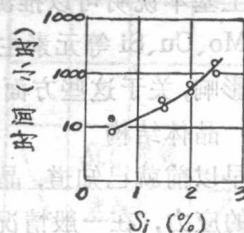


图 18 Si 对不锈钢应力腐蚀裂纹的影响 (42% MgCl₂, 沸腾)

表 2 合金元素对应力腐蚀裂纹的影响

研究者	年	Ni	Cr	Mo	Si	Cu	C	N	P
	1942	○							
	1953	○							
	1950			×					
	1957	○			○		○	×	
	1959	○							
	1960	○			○		△	×	
	1960	○	□		○		□	□	
从略	1961			△		□	△		
	1961			×			○	×	
	1962				○		○	×	×
	1962				○		○	○	
	1963						○	×	
	1966		×	□		□			
	1967		×	×	○	□			
	1967		×	×	○	□		□	
	1969			×	○		○	×	×

○ 有益元素, × 有害元素, △ 在某些范围内有效, □ 无影响。

合金元素对 SCC 的影响具有环境依存性,之所以这样说,其原因如下所述。在发生 SCC 的过程中,当保护膜被破坏后在直接发生 SCC 时,最先是产生点腐蚀、缝隙腐蚀和很少见到的晶间腐蚀之类的初步腐蚀,接着就产生自底部开始的间接型 SCC。在实际的 SCC 中,间接型的 SCC 要多得多。若不发生如上所说的初步腐蚀,也就不会发生 SCC。比如,在钢中增加 Cr 和 Co 的含量使钝态氧化膜坚固,且增加钝化倾向时,则对于点腐蚀和缝隙腐蚀的抵抗性就会增加,其结果是 SCC 难以发生。所以,在这种情况下,当以 42% MgCl_2 溶液来评价 Cr 和 Co 的效能时,就会得出相反的结论,即:Cr 和 Co 反倒成为可增加 SCC 抵抗性的元素。又如,当增加 C 含量,在焊接热影响处碳化铬的晶间析出激烈,易受到晶间腐蚀以及点腐蚀和缝隙腐蚀。所以,对于初步腐蚀后的间接型 SCC 而言,C 元素很有可能使这种间接型 SCC 更易发生。C 元素反倒成为了减弱 SCC 抵抗性元素。在增加 SCC 抵抗性的合金元素中,就 Ni 而言,在腐蚀介质发生变化时,它的结果基本上是稳定的;对于 Si 来说,随着氯化物腐蚀条件的变化,它的效果具有变化的倾向。就是说,对于 42% MgCl_2 溶液 Si 可显著地增加 SCC 抵抗性,但在 200~300°C 的高温食盐水中,则基本可认定:Si 不会增加 SCC 抵抗性^[21]甚至会减弱 SCC 抵抗性。

以上基本说明可以推测,合金元素的作用分为两个方面,即腐蚀方面和滑移性质方面。Ni、Cr、Mo、Cu、Si 等元素主要是在耐腐蚀方面产生影响,而 C、N、P 基本上是在滑移性质方面给予影响,关于这些方面的详细情况望参阅其他文献^[5, 23]。

(2) 晶体结构

很早以前就已知道,晶体结构对不锈钢的 SCC 有很大的影响。对于奥氏体组织,即便是很小的应力,在一般情况下,也易引起蠕变变形,容易发生结晶滑移。所以,这种晶体构造最易产生 SCC。18-8 不锈钢由于加工时产生了马氏体,许多人认为当生成裂纹,在裂纹的前端具有马氏体时,因局部耐蚀性降低及 H_2 脆化的引起,促使了 SCC 的生成。然而,把 18-8 钢的 C、N 降得很低或进行低温处理,易明显地形成马氏体,反而增加了 SCC 的抵抗性^[24]。就其整体而言,当成为马氏体组织后,耐蚀性有少许劣化,但对于 SCC 来说,因必要的粗大滑移难于产生,所以难于发生 SCC。

铁素体钢的屈服强度比奥氏体钢高,且因结晶滑移面的系列多,产生交叉滑移,具有难于产生粗大滑移的性质。所以,对于 SCC 防止,从实质上来说是有利的。过去认为具有代表性的实用铁素体不锈钢——18Cr 钢和 25Cr 钢是完全不发生氯化物 SCC 的。但根据最近的研究,在含 Mo 为 0~3% 的 25%Cr 和 18%Cr 钢中添加 1% 以上的 Ni 或 0.5% 以上的 Cu,即便是铁素体,也容易引起 SCC^[18]。这就是说,并不是只要是铁素体组织就肯定是完全耐 SCC 的。比如,Cr 系和 Cr-Mo 系铁素体钢对于 SCC 完全具有免疫性,但若含有少量的 Ni 或 Cu,铁素体就表现出 SCC 敏感性。同时,随着含有成分的不同,耐 SCC 性可以有很大的改变。

在高铬双相不锈钢内弥散地掺杂有铁素体相和奥氏体相,屈服强度明显地提高,负荷应力在 30 kg/mm² 以下时,具有很强的 SCC 抵抗性。不过,当应力负荷约达 40 kg/mm² 以上时,SCC 敏感性会逐渐增加。对于这种钢的 SCC 抵抗性,现时有两种看法;一种看法是^[25]:在两相组织中,因铁素体相比奥氏体相难于产生裂纹,所以,对于通过奥氏体相的裂纹来说,铁素体相给予了“锁控效应”(Keying Effect)。另一种见解是^[26]:在两相组织中,铁素体相变成了阳极,使得奥氏体相耐腐蚀,抑制了 SCC 的发生。在奥氏体不锈钢中,只要晶间析出