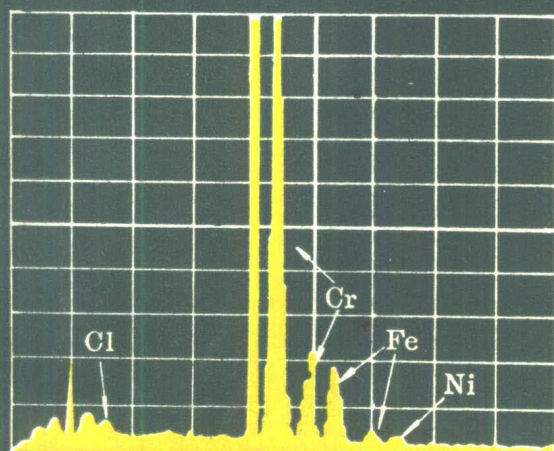
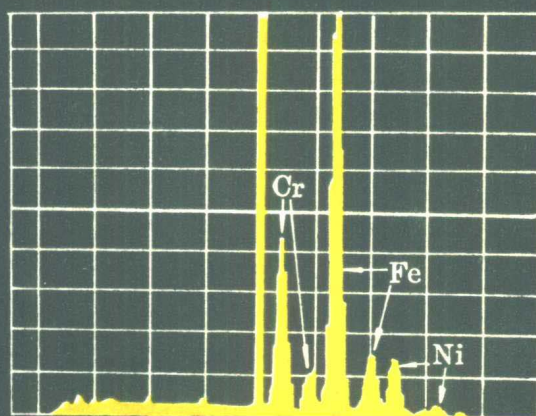


应力腐蚀破裂

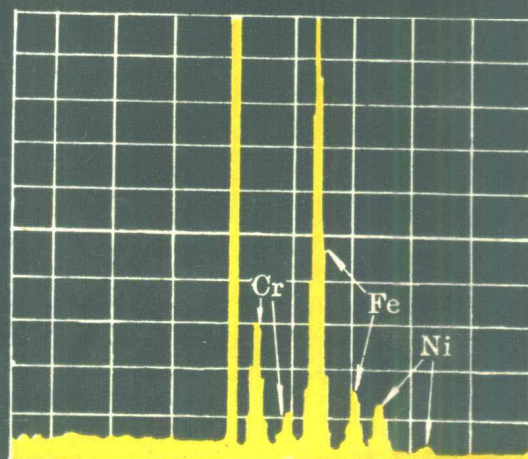
左景伊 著



(a)



(b)



(c)

西安交通大学出版社

应 力 腐 蚀 破 裂

左 景 伊 著

西 安 交 通 大 学 出 版 社

内 容 提 要

本书介绍腐蚀领域中一个重要问题,也是一门新兴学科——应力腐蚀破裂的综合知识。全书分为两篇:第一篇总论,首先介绍应力腐蚀破裂的重大危害,它的定义、范畴和特征,然后从环境、力学和冶金三方面详细论述影响破裂发生和扩展的因素,总结了近代各流派关于破裂机理的学说以及试验方法和防护措施;第二篇材料分论,分别对碳钢、不锈钢、高强度钢、铝合金、铜合金、钛合金和镁合金的应力腐蚀破裂影响因素、机理、防护方法等作了针对性的详细介绍。

本书内容较全面,收集资料较丰富,理论结合实际,为解决应力腐蚀破裂这一重大实际问题提供了理论知识、防护知识及科学研究方向。

本书可用作大专院校研究生和本科生的专业教材及参考用书,也可供国民经济各部门,如化工、石油、轻工、冶金、机械、航空、航天、造船、能源、国防和交通运输等部门的科研、设计、生产技术人员参考。

应 力 腐 蚀 破 裂

左 景 伊 著

责任编辑 刘 影

西安交通大学出版社出版

(西安咸宁路28号)

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店发行 各地新华书店经售

1985年12月第一版 1985年12月第一次印刷

开本 787×1092 1/16 印张 17.5 字数 418 千字

印数 1—5,000 册

统一书号 15340·049 定价 3.50 元

序

1980年冬季,中国腐蚀与防护学会和北京化工学院合办了一期“腐蚀理论学习班”,我为给该班讲课需要,编写了“应力腐蚀破裂”教材,这就是本书的前七章(第一篇)。过去几年来它一直作为北京化工学院研究生教材,也有其它院校选它为“讲座”的主要参考书和研究生的参考书。当时印数不多,不能满足各方需要,但也未考虑重印,因为成书仓促,还需要补充更多材料。这几年间加写了七章(第二篇),原有的七章也做了大量修改和补充。希望本书能以比较全面和充实的内容与读者见面。

应力腐蚀破裂是危害极大的一种腐蚀形态,也是腐蚀领域中研究得最多,花费人力物力最大的一项问题,它的影响遍及所有使用金属的经济部门。应力腐蚀破裂的另一特点是问题的复杂性。环境、力学、冶金众多因素错综地交织在一起,至今还没有彻底解开它的机理之谜。当然,通过大量的研究工作,已有若干重要的进展,科学家们提出了不同的理论。这门科学现在正处于一个繁荣昌盛、百家争鸣的时期。本书力求将各流派的学说、观点,以及多年来特别是近期科研工作中的重要收获和进展,较系统地、简明而深入浅出地呈献给读者。新补的后七章使理论和实际进一步结合。我希望读者从本书获得的知识能对科学研究和解决实际问题有所帮助。

本书在编写和出版过程中,得到北京化工学院腐蚀教研室和教材科,中国腐蚀与防护学会及其教育、科普工作委员会和西安交通大学出版社一些同志的热心帮助和鼓励。特别要提出的是,美国国家标准局材料科学中心腐蚀组主任 E. Neville Pugh 博士。当他得知我正在编写本书时,热诚地赠给我他和同事们的几篇近期论文,使本书,特别是铜合金这一章的内容得到充实。另外,美国俄亥俄州州立大学 Fontana 腐蚀中心名誉主任、美国工程科学院院士 Mars G. Fontana 教授和比利时腐蚀研究中心主任 Marcel Pourbaix 教授,对我和同事们近年来有关应力腐蚀破裂的研究工作热诚地鼓励,并和我们交换意见。我愿借此机会,向上述诸位同志、朋友和前辈,致以诚挚的谢意!

左景伊

1985年3月5日

木

目 录

序

第一篇 总 论

第一章 导 论

- 1-1 前 言.....(1)
- 1-2 历 史.....(2)
- 1-3 定义和范畴.....(4)
- 1-4 特 征.....(8)

文 献

第二章 环境效应

- 2-1 导 言.....(11)

宏观环境效应

- 2-2 “合金—环境”组合的特殊性.....(11)
- 2-3 温度、浓度和杂质的影响.....(13)
- 2-4 电化学效应.....(15)
- 2-5 电位对应力腐蚀的重要性.....(16)
- 2-6 电位—时间关系.....(17)
- 2-7 破裂电位范围和临界破裂电位.....(18)
- 2-8 临界破裂电位的测试方法.....(23)
- 2-9 电位与应力的关系.....(27)
- 2-10 阴极极化与阳极极化.....(30)

微区环境效应

- 2-11 裂缝尖端状态和闭塞电池腐蚀.....(31)
- 2-12 闭塞区的试验方法.....(33)
- 2-13 闭塞区内的化学状态.....(36)
 - (1) pH(36)
 - (2) 氯离子.....(39)
 - (3) NO_3^- 、 NO_2^- 、 I^- 和 SO_4^{2-}(40)
 - (4) 金属离子.....(42)
 - (5) 金属离子和 H^+ 、 Cl^- 的相互关系(42)
- 2-14 闭塞区内的电化学状态.....(45)
- 2-15 动力学因素——裂尖区电流密度和氢的扩散.....(51)

文 献

第三章 力学效应

- 3-1 应力的来源和大小.....(60)
- 3-2 应力—时间关系及临界破裂应力.....(60)

3-3	应力的作用·····	(62)
3-4	断裂力学在应力腐蚀中的应用·····	(65)
3-5	脆性断裂和断裂力学·····	(65)
3-6	线弹性裂缝扩展力学——应力强度因子 K 的导入 ·····	(66)
3-7	用线弹性力学研究应力腐蚀破裂·····	(68)
3-8	K_{ISCC} 与裂缝临界深度的关系 ·····	(68)
3-9	裂缝扩展速度 da/dt 与 K 的关系—— v - K 曲线·····	(69)
3-10	裂缝扩展速度的测定方法·····	(71)
3-11	K 和分支现象·····	(72)
3-12	冶金因素对 K_{ISCC} 的影响 ·····	(74)
3-13	热处理对 K_{ISCC} 的影响·····	(75)
3-14	K_{IC} 与断裂时间、破裂速度的关系·····	(76)
3-15	环境对 K_{ISCC} 和破裂速度的影响·····	(77)
3-16	应变率的作用·····	(77)
3-17	临界破裂应变率·····	(80)
3-18	临界应力和应变率的关系·····	(81)
3-19	不扩展的应力腐蚀裂缝·····	(82)
3-20	交变应力的影响——应力腐蚀和腐蚀疲劳的相互关系·····	(82)

文 献

第四章 冶金效应

4-1	合金成分·····	(91)
4-2	冶金结构和应变的影响·····	(94)
4-3	热处理的影响·····	(95)
4-4	晶粒大小·····	(97)
4-5	裂缝起源和晶格缺陷·····	(98)
4-6	裂缝形态及形态转化·····	(99)
4-7	裂缝形态转化的因素·····	(102)
4-8	裂缝走向和断口分析·····	(105)

文 献

第五章 破裂机理

5-1	前 言·····	(115)
5-2	活性通路—电化学理论·····	(115)
5-3	膜破裂理论·····	(117)
5-4	氢脆理论·····	(118)
5-5	“化学脆变—脆性破裂”两阶段理论·····	(119)
5-6	腐蚀产物楔入理论·····	(120)
5-7	隧洞形蚀孔撕裂理论·····	(121)
5-8	应力吸附破裂理论·····	(122)
5-9	快速溶解理论·····	(123)

5-10	环境破裂三阶段理论·····	(125)
5-11	对各种机理的评论——对电化学理论的质疑·····	(129)
5-12	对各种机理的评论——其它·····	(130)

文 献

第六章 试验方法

6-1	试验目的·····	(137)
6-2	固定应变法·····	(137)
	(1) 应力不能定量的试件·····	(138)
	(2) 应力预先定量的试件·····	(140)
6-3	固定载荷法·····	(142)
6-4	固定应变及固定载荷法的评定标准·····	(143)
6-5	用预制裂缝试件的方法·····	(143)
6-6	测 K_{Isc} 的方法·····	(145)
6-7	预制裂缝试件法的限制和评价·····	(146)
6-8	慢应变率法 (或称恒应变率法) ·····	(146)
6-9	慢应变率法的试件和设备·····	(147)
6-10	应变率的确定·····	(148)
6-11	慢应变率法的评定标准·····	(148)
6-12	慢应变率法的评价和应用·····	(150)
6-13	影响应力腐蚀试验的一些因素·····	(151)

文 献

第七章 防护措施

7-1	前 言·····	(154)
7-2	降低设计应力·····	(154)
7-3	改进设计结构和加工工艺·····	(156)
7-4	热处理消除应力·····	(156)
7-5	表面产生压应力·····	(157)
7-6	控制电位——阴极和阳极保护·····	(157)
7-7	镀层或涂层隔离环境·····	(158)
7-8	控制和改善环境·····	(159)
7-9	加入缓蚀剂·····	(159)
7-10	选 材·····	(160)
7-11	改善冶金结构的处理方法·····	(160)
7-12	结束语·····	(161)

文 献

第二篇 材料分论

第八章 碳钢的应力腐蚀

8-1	前 言·····	(163)
-----	----------	---------

冶金效应

- 8-2 碳含量的影响.....(163)
- 8-3 其它元素(Al、Ti、Cu、Ni、Cr) 的影响.....(165)
- 8-4 热处理效应.....(166)
 - (1) 晶力大小.....(166)
 - (2) 冷却速度.....:(166)
 - (3) 回火效应.....(167)

环境效应

- 8-5 介质、浓度和温度.....(168)
- 8-6 电化学效应.....(169)
- 8-7 添加剂效应——缓蚀剂和促进剂.....(170)

防护措施

- 8-8 在氢氧化钠中.....(171)
- 8-9 在硝酸盐溶液中.....(171)
- 8-10 在无水液氨中.....(172)
- 8-11 在硫化氢中.....(172)
- 8-12 其 它.....(172)

文 献

第九章 不锈钢的应力腐蚀

- 9-1 前 言.....(175)

奥氏体不锈钢的应力腐蚀

环境效应

- 9-2 介质和浓度.....(176)
- 9-3 酸性介质.....(177)
- 9-4 温 度.....(178)
- 9-5 电化学效应.....(178)
- 9-6 pH 的影响(181)
- 9-7 缓蚀剂.....(182)

冶金效应

- 9-8 合金成分的影响.....(183)
- 9-9 结构的影响.....(186)

力学效应

- 9-10 应力的作用和临界破裂应力.....(186)
- 9-11 破裂速度—应力强度曲线和 K_{Isc} (186)
- 9-12 冷加工效应.....(188)
- 9-13 裂缝路线和形态.....(189)
- 9-14 破裂机理.....(190)
 - (1) 孕育期.....(190)
 - (2) 裂缝发生期.....(190)

(3) 裂缝扩展期·····	(191)
9-15 防护措施·····	(191)
(1) 选用代材·····	(191)
(2) 改变环境·····	(191)
(3) 电化学保护·····	(192)
(4) 消除应力·····	(192)
(5) 表面产生压应力·····	(192)
马氏体不锈钢的应力腐蚀	
9-16 环境效应·····	(192)
9-17 冶金效应·····	(192)
9-18 防护措施·····	(193)
文 献	
第十章 高强钢的应力腐蚀	
10-1 前 言·····	(197)
10-2 环境效应·····	(197)
(1) 电化学效应·····	(197)
(2) 缓蚀剂和温度效应·····	(198)
10-3 冶金效应(合金成分和晶粒大小)·····	(198)
10-4 力学效应·····	(199)
10-5 破裂形态·····	(199)
10-6 破裂机理·····	(200)
10-7 防护措施·····	(200)
文 献	
第十一章 铝合金的应力腐蚀	
11-1 前 言·····	(202)
环境效应	
11-2 水分的影响·····	(202)
11-3 阴离子的影响·····	(205)
11-4 阳离子的影响·····	(206)
11-5 pH 的影响·····	(206)
11-6 电化学效应·····	(207)
11-7 温度效应·····	(209)
11-8 粘度效应·····	(210)
11-9 液态金属合金化(液态金属脆化 LME)·····	(211)
冶金效应	
11-10 合金元素的影响·····	(212)
11-11 热处理和沉淀硬化效应·····	(213)
11-12 无沉淀区·····	(215)
11-13 位错的作用·····	(215)

力学效应

11-14 前 言	(216)
11-15 应力腐蚀的方向性	(216)
11-16 应力对裂缝扩展速度的作用	(217)
11-17 破裂机理	(218)
11-18 防护措施	(219)

文 献

第十二章 铜和铜合金的应力腐蚀

12-1 前 言	(222)
----------	---------

环境效应

12-2 敏感环境	(222)
12-3 成膜溶液与不成膜溶液	(222)
12-4 成膜和铜临界浓度	(223)
12-5 未成膜时的溶解反应	(224)
12-6 成膜过程	(225)
12-7 环境对成膜过程的影响	(226)
12-8 膜的结构和成分	(226)

冶金效应

12-9 纯 铜	(227)
12-10 合金元素的影响	(228)
12-11 破裂形态	(229)

力学效应

12-12 力的来源和效应	(229)
12-13 内应力的测定	(230)

破裂机理

12-14 成膜溶液中的破裂机理	(230)
12-15 不成膜溶液中的破裂机理	(232)

防护措施

12-16 消除应力	(234)
12-17 调整环境, 加入缓蚀剂及其它	(234)

文 献

第十三章 钛和钛合金的应力腐蚀

13-1 前 言	(238)
----------	---------

环境效应

13-2 水溶液中的环境效应	(238)
13-3 介质和浓度的影响	(239)
13-4 pH 效应	(240)
13-5 电化学效应——电位的影响	(242)
13-6 温度效应	(243)

13-7	粘度效应	(245)
13-8	有机液体——甲醇及其它	(245)
13-9	红发烟硝酸和 N_2O_4	(246)
13-10	热盐、熔盐和氢	(246)
13-11	液态金属——应力合金化	(247)
冶金效应		
13-12	前 言	(247)
13-13	α 相合金	(248)
13-14	$(\alpha + \beta)$ 相合金 ^[10]	(250)
13-15	β 相合金 ^[10]	(252)
13-16	热盐环境	(253)
力学效应		
13-17	水溶液中的力学效应	(254)
13-18	对应力集中的要求	(254)
13-19	厚度效应	(254)
13-20	试件取向	(255)
13-21	应变率效应	(256)
13-22	有机液体中	(256)
破裂机理		
13-23	水溶液中的破裂机理	(257)
13-24	裂缝尖端状态	(257)
13-25	裂缝中的破坏性物质	(259)
13-26	裂尖反应和控制因素	(260)
13-27	在热盐中的破裂机理	(261)
13-28	防护措施	(262)
文 献		
第十四章 镁和镁合金的应力腐蚀		
14-1	前 言	(265)
14-2	环境效应	(265)
14-3	冶金效应	(265)
14-4	力学效应	(266)
14-5	破裂机理	(266)
14-6	防护措施	(267)
文 献		

第一篇 总 论

第一章 导 论

1-1 前 言

1982年9月17日,一架日航DC-8喷气式客机在上海虹桥机场着陆时,突然冲出了跑道,飞机损坏,旅客受重伤。后经中日民航双方共同调查,确认我国虹桥机场指挥系统没有失误,事故原因是飞机内一个高压气瓶内壁产生了晶间应力腐蚀破裂,因而爆炸,破坏了液压系统,使全部刹车体系失灵^[1]。这起事故在真相大白的前后都引起了震动,应力腐蚀破裂成了新闻字眼。

其实在这之前,由于应力腐蚀破裂引起飞机失事,国外已经报道过多次。应力腐蚀破裂是危害最大的腐蚀形态之一,波及的范围不单是飞机和航空、航天机器设备,几乎所有重要的经济领域都受它的威胁。它是一种所谓“灾难性腐蚀”,因为往往是突然发生的,金属材料部件和设备等突然破裂,会引起各种不幸事故,如爆炸、火灾、大量产品流失、环境污染等。下面举几个著名的例子。

在美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州之间的一座桥梁(俗名银桥),于1967年12月的一天突然塌陷,当时正在过桥的车辆连同行人坠入河中,死亡46人。事后由专家检查,发现钢梁因应力腐蚀和腐蚀疲劳的联合作用,产生了裂缝而断裂。据认为:引起应力腐蚀的环境是大气中含有微量 SO_2 或 H_2S ^[2]。

美国路易斯安那州输气管线和沙特阿拉伯东部阿卜凯克油田油井管线,分别于1965年3月和1977年4月,由于破裂泄漏油气,发生大火,死亡多人,并造成巨大损失。经检查,都是由于管道外侧产生应力腐蚀破裂所引起^{[3][4]}。

国内油田和输气管线也多次发生过类似事故。如1968年威远至成都的输气管线泄漏爆炸,死亡20余人。另一次是四川气田,因一个阀应力腐蚀破裂漏气,造成大火灾,绵延22天,损失六亿元左右。

1957年,在天津的一家纺织厂,锅炉因为发生碱脆(由局部碱性溶液引起的应力腐蚀)而爆炸,锅炉顶盖冲破屋顶飞出数十米远,当场死亡10余人。这几起事故当时都曾引起国内生产部门的震动。

此外如核电站、登月舱、火箭、船只、贮罐以及各种石油、化工等管路设备、建筑物等等,也都发生过许多起应力腐蚀破裂事故,造成了巨大的生命和财产损失。以化工设备为例,据美国杜邦公司统计^[5],由1968年至1969年,在全部设备破坏事故中(包括腐蚀和机械破坏),约14%是由应力腐蚀破裂引起的。在全部腐蚀事故中,环境破裂(应力腐蚀破裂+氢脆+腐蚀疲劳)约占1/4(见表1-1)。据西德一家大化工厂统计^[6],1968—1972年间,在全部设备腐蚀破坏事故中,应力腐蚀破裂超过总数的1/4(见表1-2)。

表 1-1 美国杜邦公司设备破坏事故统计^[5](1968—1969年)

腐蚀事故 56.9% 机械破坏 43.1%
(各类腐蚀事故的统计 100%)

破坏形态	%
均匀(全面)腐蚀	31.5
破裂: 应力腐蚀	21.6
腐蚀疲劳	1.8
氢脆	0.5
孔蚀	15.7
晶间腐蚀	10.2
磨损腐蚀	7.4
空泡腐蚀	1.1
摩擦腐蚀	0.5
缝隙腐蚀	1.8
选择腐蚀	1.1
其它	余

表 1-2 西德某化工厂设备腐蚀破坏事故统计^[6](1968—1972年)

全面腐蚀	33%
应力腐蚀破裂和氢脆	28%
孔蚀	5%
晶间腐蚀	4%
腐蚀疲劳	11%
磨损腐蚀和空泡腐蚀	3%
非水溶液和高温腐蚀	3%
其它	10%

(两种以上形态混合者 17%)

应力腐蚀破裂是近二十余年来腐蚀领域中研究得最多的问题。据某些报道说,对它所花费的努力和经费比对所有其它腐蚀形态所花费的总和还要多^[7]。应力腐蚀破裂是很复杂的现象,虽然国内外已进行了大量的研究,但是它的破坏机理至今仍未彻底明了,若干问题尚未得到统一的认识。当然,通过大量的工作,在裂缝起源和扩展的原因,影响因素,试验方法以及防止方法等方面都取得了许多重大进展,但是还须再接再厉,继续深入研究,以期最终揭示它的机理,从而找出妥善防止破裂的方法。

1-2 历史

应力腐蚀破裂是一种自发过程,当金属和合金处在特征环境中,同时承受一定的应力,就可能产生应力腐蚀破裂。因此,它的历史应该追溯得很远,可能追溯到几千年前的铜合金时代。但是,科学上最早的记载是在本世纪初^[8]。当时英国殖民军在印度贮存的黄铜弹壳经

常开裂,因为每到雨季破裂特别频繁,人们就称之为“季节性破裂”(Season Cracking),或简称“季裂”^[9]。也有人认为 Season 是木材风干的意思^[10],因为黄铜弹壳的破裂很象风干的木材的裂缝,所以这个现象应该译为干裂。现在看来,这两个名称显然都不够精确恰当。但是在本世纪初,已经了解引起黄铜破裂的环境因素是大气中含有微量氨,也发现黄铜弹壳由于冷加工引起残余应力集中,向弹头皱缩的部位是裂缝集中的部位。而且,还发现了用热处理方法可以防止破裂的发生^{[8][11]}。当时在裂缝中没有发现明显的腐蚀产物,而且在大气中存放的黄铜制品表面上看去并不总是潮湿的,所以没有把这种破裂和腐蚀,特别是电化学腐蚀连系在一起。直到 1918 年 Bassett^[10]指出了它和腐蚀的关系,并建议改名为腐蚀破裂^[10]。除了黄铜的“季裂”以外,早在本世纪初,已经有人报道了铆制的钢锅炉的破裂^[12],发现裂缝大多在铆接部位附近,而且缝内残存白色固体,经化验是氢氧化钠,因此称之为“碱脆”。Milton 在 1905 年指出,碱脆的原因是由于铆接缝内残余应力加上工作应力已超过了钢的断裂强度^[13]。Andrew 是最早提出氢脆机理的人之一,他在 1913 年就指出,氢进入铁素体钢内是碱脆产生的原因^[14]。Stromeyer 则很早就指出碱脆引起晶界破裂的原因是,晶界的化学不均匀性(多相性)^[12],这个观点后来由 Dix 发展成为较系统的“活性通路理论”。还有些人认为,晶界是承受冷加工量最大的部位,亦即应力最集中的部位,因此腐蚀集中在该处^{[15][16]}。

在本世纪二十年代,由于 18Cr-8Ni 奥氏体不锈钢的诞生和在化学工厂中的广泛应用,不久就发现它在水溶液中受应力状态下容易产生破裂。不锈钢在工业上的重要性,使应力腐蚀破裂这一现象引起普遍的重视,从 1940 年起发表了一系列的研究报告^{[17][20]}。同时,应力腐蚀破裂和电化学腐蚀的关系也得到了研究和证实。此后,高强铝合金、钛合金、镍合金、贵金属合金以及高强钢等都陆续发现了许多应力腐蚀破裂事故。铝合金和钛合金是广泛应用于航空、航天及其它工业中的优良材料,较近发展的高强钢由于强度与重量比值高,价格较低,投入市场后立即受到各方的欢迎。但是那些突发的破裂事故,自然会影响它们的应用,引起人们严重的关切。象不锈钢、钛合金、铜合金、铝合金等都是被认为优良的耐腐蚀材料,然而却在通常认为腐蚀性不严重的环境中破裂,例如在含少量 Cl^- 的水中,甚至在蒸馏水和潮湿大气中(对高强钢)。因此,应力腐蚀破裂这个具有重要现实意义的问题,由于具有一些令人迷惑不解的现象,迅速吸引了众多的科学研究工作者的注意。

最初的研究工作主要是从物理冶金(金属学)角度来解释应力腐蚀破裂的原因,如上述用氢的吸入和晶界多相性等来解释,对于环境的作用考虑得比较少,腐蚀(化学反应)的作用仅考虑到生成氧化膜和放出氢。这样的状态持续了一二十年。这段时间内,应力腐蚀的研究进展较慢。从 Dix 提出电化学腐蚀—活性通路理论以后^[21],研究者的注意力逐渐转移到环境因素——电化学效应。特别是近一二十年,出现了一些影响深远的突破。例如对裂缝尖端的化学和电化学状态有了一些了解,发现溶液 pH 下降, Cl^- 及其它阴离子电迁入后变浓;发现对每一体系存在一个破裂临界电位(或电位范围);对于特性离子的作用也有了解释。这些成就使应力腐蚀破裂这个突发性灾难有了预测的可能。对环境因素的研究,也推动了对力学因素和冶金因素的更好的了解。近二十余年以来,力学方面的研究也取得了显著进展,如将断裂力学引进研究中,找出了在许多体系中裂尖应力参数 K 和裂缝扩展速度的关系;利用慢应变率试验法快速选材;发现某些体系存在一个临界破裂应力或应力强度和临界破裂应变率。这些都对了解应力腐蚀机理很有帮助。在冶金学方面,对于滑移过程、位错、堆垛层

错能的作用，以至各种合金元素的作用等，都进行了研究，虽然有些还未能得出确切的结论。不论是环境因素、力学因素或冶金因素，它们都互相影响，存在错综复杂的关系。近年来，由于机理尚未搞清，防护方法因而未能彻底解决，所以大量的工作是在探讨应力腐蚀的机理，而其中环境因素，特别是电化学效应，则是一项重点。

1-3 定义和范畴

材料的破裂可分为两大类：一类是纯机械性破裂，如试件在拉力试验机上快速拉断，或玻璃因碰撞破碎等；另一类是材料在环境和应力的共同作用下引起的破裂，称为环境破裂。因为环境破坏作用即是腐蚀的定义，所以也可称为腐蚀破裂。环境破裂中作用的应力，可以是材料在热处理、加工、成形等过程中产生的残余应力，也可以是使用过程中外部施加的应力，还可以来自金属与环境的反应，可以是固定应力，也可以是交变应力，还可以是几种应力的结合。环境和应力的作用可以是同时进行，也可以是环境的破坏在前，应力的作用在后。由于这些不同的特征，环境破裂可以分为不同的类别，应力腐蚀破裂是其中最重要的一种。它和其它种类环境破裂，如氢脆、腐蚀疲劳等又存在交叉的现象。因此，为了说明应力腐蚀破裂的定义和范畴，也有必要将其它的环境破裂作一简要说明，以便比较。

一、应力腐蚀破裂 这是指材料在腐蚀和固定拉应力的同时作用下产生的破裂。所谓固定，是指方向一定的拉应力，但是大小可能变化。腐蚀和应力的作用是相互促进，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；不存在腐蚀时，单纯的应力作用也不会产生这类破裂。

应力腐蚀破裂在本书和其它文献中也简称为应力腐蚀，但是不要把它误解为由应力引起的腐蚀。国外文献则常简称为 SCC (Stress Corrosion Cracking 的缩写)。

这类破裂将在本书中详细讨论。由下面对其它几种环境破裂的介绍，可以了解它们之间的区别和交叉处。

二、腐蚀疲劳 这是指材料在腐蚀和交变应力的共同作用下产生的疲劳破裂。所谓交变应力是指方向和大小随周期变化的应力，也称周期应力或循环应力。金属材料在交变应力的作用下将产生疲劳，在承受许多周期的交变应力之后，最终导致破裂。一般产生破裂的交变应力值低于金属的屈服强度。在没有腐蚀作用之下，使金属产生疲劳破裂的交变应力最低值称为疲劳极限。对于铁合金来说，只要交变应力不超过疲劳极限，可以经受无限次周期应力也不会破裂。非铁合金没有真正的疲劳极限，通常规定，在一定数量的周期中不破裂的最高交变应力即为其疲劳极限。在环境作用（腐蚀）下，金属的疲劳极限会大大下降（图 1-3），就是说，在腐蚀和交变应力的共同作用下，材料在较低的交变应力下即将过早地出现疲劳破裂。这类破坏容易产生于振动的部件，如泵轴和杆，螺旋桨轴，吊索，以及由温度变化产生周期应力的换热管等。

腐蚀疲劳和应力腐蚀破裂各有不同的概念，破裂形态也可明显分辨。应力腐蚀破裂的裂缝较少，有时只有一条（主缝），但通常有一些分支；有晶间裂缝（图 1-1），也有穿晶裂缝（图 1-2），前者是沿晶界进行，后者是穿过晶粒内部，也有些则是混合型。腐蚀疲劳的裂缝较多，但没有分支，裂缝通常发源于一个深蚀孔，一般是穿晶型（图 1-4），缝边呈锯齿形。但是在某些情况下，例如周期应力的频率很低时，腐蚀疲劳和应力腐蚀的区别就不明显了，前者也会出现应力腐蚀的一些特征：晶间裂缝和分支。周期应力频率低，应力强度变化 ΔK 保持在一定范围之内以及电位的变化，都可能使应力腐蚀和腐蚀疲劳的界限变得模糊。

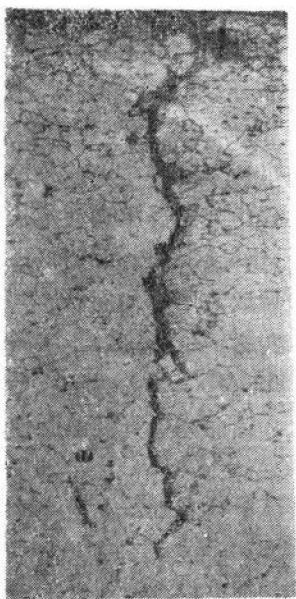


图 1-1 晶间应力腐蚀裂缝
18-8 奥氏体不锈钢在浓硫酸中, 200× (梁成浩
硕士论文, 北京钢铁研究总院, 1983)



图 1-2 穿晶应力腐蚀裂缝
304 不锈钢 (冷加工 50%) 在沸腾 42% $MgCl_2$ 溶液
中, 205× 缩小 2/3

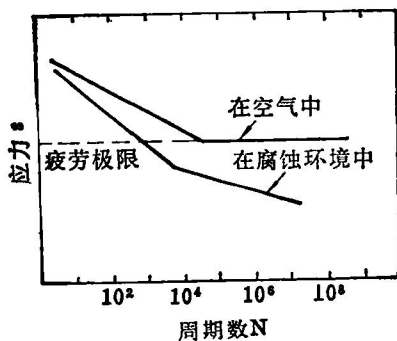


图 1-3 钢在周期应力下的 S-N 曲线



图 1-4 穿晶腐蚀疲劳裂缝
低碳钢, 250×

在任何环境中都可能发生腐蚀疲劳, 但是对于某一特定材料, 应力腐蚀只在一特定的环境中发生。实际运转的设备有时既承受固定应力, 也同时承受周期应力。周期应力可以加剧应力腐蚀, 有一些破裂事故可能就是腐蚀疲劳和应力腐蚀叠加效应的结果。所以在处理生产事故时, 既要注意区别应力腐蚀和腐蚀疲劳, 又要估计到二者有并存的可能。

三、氢破坏 氢扩散入金属内部后产生的破坏, 称为氢破坏。根据破坏的形态和作用的不同, 可分为下列几种:

(一) **氢鼓泡** 破坏形态是在金属表层下产生一个或多个气泡, 肉眼可见。一般发生于低强钢。当钢中含有较多的非金属夹杂物时, 很容易产生这类破坏。由于环境腐蚀或其它原因生成氢原子, 其中一部分扩散入金属后, 聚集在内部缺陷 (如一个空穴) 内, 并在其中结

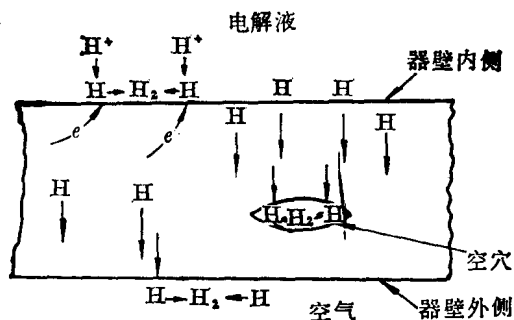


图 1-5 氢鼓泡机理示意图

于晶格高度变形，氢原子扩散入内，使晶格应变速度更大，因而降低延性及韧性，使其变脆，终致破裂。

钢的氢脆与低温脆化效应不同，前者在低应变率下破坏，后者则在高应变率（如冲击载荷）下加速破坏。氢脆在室温下有最大的破坏效应^[22]。

氢脆和应力腐蚀破裂有区别。后者是永久性（不可逆）损害，对于前者，当氢已进入材料内部，但尚未破裂前，不存在永久性损害，虽然变脆，只要进行适当的热处理，将氢自金属内部驱出，材料就会恢复原有性质。高强钢部件电镀后，有氢进入钢内，通常就用此法处理。另外，应力腐蚀破裂必须有腐蚀产生，氢脆中氢的来源除了可以由腐蚀产生外，还可来自电镀和阴极保护过程等。被镀和被保护部件本身没有腐蚀，但产生氢脆。

虽然应力腐蚀破裂和氢脆是两个不同的名称，含义也有区别，但在实际中又很难截然区分。有许多破裂过程，既存在腐蚀，又存在氢脆。有些人认为腐蚀和氢脆交替进行；有些人则认为，某些破裂体系以阳极腐蚀为主，另一些体系则以氢脆为主，还有些体系介乎二者之间。在破坏形态方面，高强钢氢脆破裂一般沿原奥氏体晶界进行，因此与应力腐蚀的晶间破裂难以区分，唯一方法是考查破裂的环境。

（三）延迟破坏（滞后断裂） 含有一定量的氢（溶度限内）的金属在低应变率下的破坏，称为延迟破坏，可看作是在无限慢的应变率下氢脆的延续。产生无限慢的应变率的根源可认为是持久载荷。这类破坏一般只产生于高强钢，破坏时间取决于氢吸收量和施加应力的的大小。Troiano 等证明有一潜伏期^[23]——氢扩散到三轴向应力高度集中点，其后有一缓慢的裂缝生长期。当裂缝长到临界点，截面即脆性分裂。同时也证明存在一临界应力值，低于此值时，任何钢种均不会发生这类氢引起的延迟破坏。

（四）氢蚀 一般氢蚀是指氢在高温高压下进入金属，与内部物质起化学反应，使金属破坏。常见的例子是氢在 232℃ 以上进入低强钢内，与碳化物或氧化物反应，生成甲烷(CH_4)或水汽。后者占有更大的体积，因而产生小裂缝和空穴，使钢变脆。也有些金属（如钛、钽、铌、钒、锆等高熔金属）本身能和氢反应，生成金属氢化物，在吸氢后由于析出脆性氢化物，使材料变脆。高温氢蚀和低温氢脆不同，前者是不可逆的，在很小的形变下即破裂。随氢分压和温度增高，氢的扩散率也上升。钢中加入 Cr, Cr-Mo 等能生成稳定碳化物的元素，可减少 CH_4 的生成，因而可耐较高温度和较高的氢分压。奥氏体不锈钢则可完全耐高温氢蚀。选择耐高温氢蚀的钢种时，可参看有名的纳尔逊(Nelson)曲线图^[24]。

高压氢还有另一种产生破坏的机理，即当金属内部存在空穴时，高压氢即聚积在空穴

合成氢分子，将产生巨大压力（可高达几十万大气压），因而引起鼓泡（图 1-5）。严重时氢鼓泡使设备开裂、漏泄物料，但很少发生危险的脆性破裂。

氢鼓泡虽然不同于应力腐蚀破裂，但如果应力腐蚀过程中同时产生氢鼓泡，那么后者可以破坏膜，或使膜的附着力降低，或影响膜的生成，因而使应力腐蚀加剧。

（二）氢脆 一般只发生于高强钢，屈服强度约大于 620MN/m^2 。高强钢的高强度是由于