

〔苏〕 P.K. 麦烈霍夫 著

铝合金的应力腐蚀开裂

陈石卿 焦明山 译

78

国防工业出版社

钛合金及铝合金的应力腐蚀开裂

〔苏〕 P. K. 麦烈霍夫 著

陈石卿 焦明山 译

国防工业出版社

内 容 简 介

本书阐述了钛合金及铝合金在气体和液体介质(卤化物、水、甲醇及其蒸气、酸性溶液及其它一些介质)中的腐蚀开裂问题。讨论了钛合金的盐蚀。分析了影响钛合金及铝合金腐蚀开裂过程的因素,叙述了腐蚀开裂倾向性的测定方法以及在工业条件下排除这种断裂故障的方法。本书可供从事结构持久强度及结构防蚀问题的科技工作者,也可供相应专业的工程技术人员以及高等院校学生参考。

Коррозионное растрескивание
титановых и алюминиевых сплавов
Р. К. МЕЛЕХОВ
Издательство «Техника», Киев, 1979

钛合金及铝合金的应力腐蚀开裂

陈石卿 焦明山 译

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
国防工业出版社印刷厂印装

787×1092¹/₃₂ 印张 4 80千字

1982年4月第一版 1982年4月第一次印刷 印数: 0,001— 2,600册

统一书号: 15034·2290 定价: 0.43元

译 者 序

应力腐蚀开裂是金属在腐蚀介质及机械应力共同作用下产生的腐蚀性断裂，在断裂前往往无明显的征兆，因此是一种突发性的破坏。这种破坏对宇航飞行器、舰船、燃气涡轮、石油、化工及冶金机械是一种严重的威胁。以宇航工业为例，美国在1960年到1970年十年间，应力腐蚀事故有3000件以上。特别是近年来飞行器广泛采用高强度合金，而高强度合金多对应力腐蚀开裂敏感。为了解决高的强度与低的抗应力腐蚀能力这一矛盾，必须对合金的研制、选用、制造工艺以及维护使用过程中的应力腐蚀开裂问题给以足够的重视。

应力腐蚀开裂的研究是一个十分复杂的课题，涉及金属腐蚀、电化学、金属物理以及断裂力学等多种学科。特别是近年来从断裂力学角度对应力腐蚀开裂进行了探索，因此应力腐蚀开裂的研究已成为断裂力学的一个重要分支，日益引起人们的关注。这方面的文献也不断增多，但多为论文性的，系统的总结性资料不多。

本书企图将钛合金及铝合金的应力腐蚀开裂的研究作一小结。书中阐述了钛合金及铝合金在气体及液体介质中的腐蚀开裂问题，讨论了钛合金的热盐腐蚀，分析了影响钛合金及铝合金应力腐蚀开裂过程的因素，叙述了应力腐蚀开裂倾向性的测定方法以及在工业条件下排除这种故障的方法。

目前国内已有不少单位开始重视钛合金及铝合金的应力

IV

腐蚀问题，正在开展或计划开展这方面的研究工作。翻译本书的目的是希望读者了解国外在这方面的研究进展情况，作为工作中的参考。由于我们水平有限，错误之处在所难免，敬请读者指正。

序 言

在结构材料的总产量中，提高铝、钛及聚合物的比重是决定经济发展前景的方向之一，因为所有部门的产品均要求减少材料用量。采用强度高而比重小的钛合金和铝合金，可在保持比强度并提高腐蚀-机械强度的同时，显著减少产品的材料用量。钛合金可用于 250°C 以上工作的结构件，而在该温度下铝合金则产生软化。

钛及其合金由于在一系列腐蚀介质中有较高的抗蚀性，在一些工业部门中可与传统的材料相竞争。这些部门包括化学工业、石油工业、造船、食品、制氯工业以及有色金属冶金等。钛及其合金可制造燃气涡轮发动机及舰船的零件、载油设备、泵及导管接头、氯气管道、水解设备、热交换器、热压容器、蒸气设备等。仅在有色冶金工业中，用钛及其合金制造的设备就有二百种以上。

目前，在轻工业、食品工业、石油及煤气开采工业等部门中已积累了大量的铝合金结构的使用经验。但是铝合金的强度低，不能满足一些适于用轻合金制造的产品对材料的要求。而新的高强度铝合金的研制及应用，又因其有脆性断裂以及在弱腐蚀性介质（例如在工业气氛中）中的应力腐蚀开裂倾向而受到影响。

因此，对铝、钛及它们的合金的腐蚀-力学性能（首先是抗应力腐蚀开裂的能力）研究不够，阻碍了它们在各工业部门中广泛用于新的结构以及代替传统的结构材料。

在多数情况下，对应力腐蚀开裂过程中的一些因素的作用，进行了单方面的或推测性讨论，并提出了这些因素作用的假说。但建立钛合金及铝合金应力腐蚀开裂的理论还需要继续大力研究。

虽然钛、铝及它们的合金的金属化学、金属学、冶金及加工、物理与力学性质及应用在各种文献中得到详细阐述，但关于这些材料的腐蚀-机械强度（包括应力腐蚀开裂）的文献多是一些论文，而且缺乏分析与总结。

因此，编写本书的目的就是试图对钛合金和铝合金应力腐蚀开裂问题进行总结，因为现有文献众说纷纭，很难据此针对具体使用条件进行正确选材和开展新合金的研制工作。

目 录

第一章 金属应力腐蚀开裂及其测定方法	1
第一节 应力腐蚀开裂的特征	1
第二节 金属应力腐蚀开裂倾向性的测定方法	3
第二章 钛合金的应力腐蚀开裂	10
第一节 钛及其合金的性质	10
第二节 钛合金在卤化物溶液中的应力腐蚀开裂	16
应力腐蚀开裂的条件	16
卤化物性质及离子浓度的影响	18
溶液的 pH 值的影响	19
极化的影响	22
冶金及工艺因素的影响	25
第三节 钛合金在盐中的断裂	33
盐腐蚀	33
熔盐中的腐蚀开裂	47
第四节 钛合金在酸液中的腐蚀-机械强度	50
抗蚀性	50
腐蚀-机械强度	55
第五节 钛合金在甲醇中的应力腐蚀开裂	68
在纯甲醇以及在加有其它物质的甲醇中的开裂	68
在甲醇蒸气中的应力腐蚀开裂	77
第六节 钛合金在其它介质中的应力腐蚀开裂	81
在氟里昂、四氯化碳及溴蒸气中的开裂	81
在三氯乙烯及水中的应力腐蚀开裂	85
第三章 铝合金的应力腐蚀开裂	88
第一节 铝及其合金的性能	88
第二节 工作介质成分及特性的影响	95
第三节 冶金及工艺因素的影响	105
参考文献	116

第一章 金属应力腐蚀开裂及其测定方法

第一节 应力腐蚀开裂的特征

应力腐蚀开裂在结构中难于发现，是金属腐蚀-机械损伤中最危险的形式。应力腐蚀开裂也是金属材料的特种损伤形式，它的裂纹沿晶界（沿晶腐蚀开裂）或沿晶体内部（穿晶腐蚀开裂）扩展。在有些情况下，裂纹的扩展带有混合性质。这种混合损伤是在某些特种液体或气体介质及拉伸应力共同作用下产生的。这时，应力可能是外部的（在结构中产生的工作应力），也可能是内部的（焊后、加工后的残余应力）。在有些情况下，产品在不正确的热处理后产生的应力便足以引起应力腐蚀开裂。应力腐蚀开裂过程的特征是在微区金属上有不显著有时甚至是察觉不出来的塑性变形，而产品表面则被全面腐蚀。

图1所示是AT3钛合金焊接结构在硫酸蒸气中工作时产生的腐蚀裂纹。应力腐蚀开裂的原因是热影响区的焊接应力高（大约接近 $0.4\sigma_{0.2}$ ），而未经焊后热处理加以降低。

应力腐蚀开裂的发展只有在一系列内外因素共同作用下才有可能。属于外因的有特殊介质、外来的机械应力、温度及压力；属于内因的有纯金属或合金的化学成分、金属组织及应力状态。后两个因素与产品的加工工艺（热处理、机械

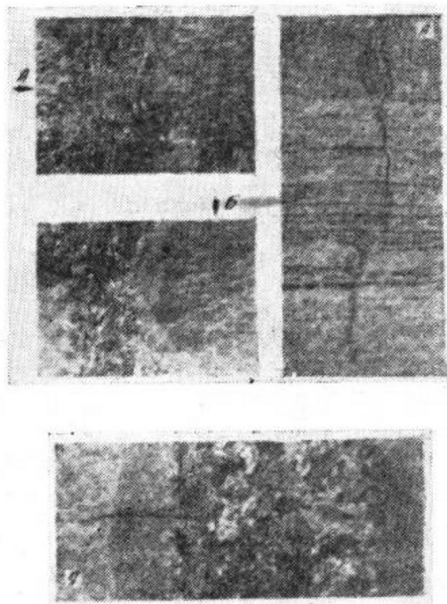


图1 AT3钛合金板的焊缝在硫酸蒸气作用下产生的应力腐蚀裂纹（标有箭头A、B的照片是照片A、B的缩图）

加工或热机械加工、焊接)、各种化学及电化学的作用(酸洗、电镀、在氢气中退火等)有关。

钛合金在以下介质的作用下有应力腐蚀开裂倾向:含氯、溴、碘的溶液,甲醇及其蒸气,某些盐的溶液、过氧化氢、发烟硝酸,某些液体金属、潮湿空气、气体(氢、氯、溴、氯化氢)及其它一些介质。

铝合金在含氯、溴、碘的溶液中,有机碳氢化合物中,某些液体金属、潮湿空气、水蒸气、水银蒸气以及氢中也有应力腐蚀开裂倾向。钛合金及铝合金对应力腐蚀开裂的倾向首先取决于它们的化学成分及热处理。

在研究铝合金及钛合金的应力腐蚀开裂的机理时,最重

要的是要正确进行试验并且使工厂和科研单位的试验条件保持一致,以便得到复演的可信的试验结果。

第二节 金属应力腐蚀开裂 倾向性的测定方法

由于钛合金及铝合金的特殊性质——在多数介质中有稳定的氧化膜、高强度配合以高塑性,因此在研究这些合金时,传统的应力腐蚀开裂试验法^[2]多数是不适用的或是不够精确的。

试验方法的特殊困难是由于钛、铝或它们的合金的表面薄膜的物理化学性质难于破坏,而在破坏后又易于恢复,这就造成了腐蚀裂纹的萌生及扩展条件的特殊性。光滑的圆形试样或平板试样,可加静拉伸载荷,只用于测定钛合金对盐蚀的敏感性,以及用于某些高强钛合金的极少数试验。在这种情况下,可按照传统的腐蚀开裂试验原理,建立持久强度曲线 $\sigma - \tau$ 。根据选定的试验基数(按结构件的工作条件),测定断裂应力门坎值,即条件持久腐蚀强度 $\sigma_{\text{пк}}$ (图2, a)。

这种试验方法也可用于大多数 β 钛合金以及经一定形式热处理后的 α 及 $(\alpha + \beta)$ 合金(例如Ti-8Al-1Mo-1V合金在加热到820°C并冷却到450°C之后)。但因为钛合金及铝合金有良好的整体的钝化性,应力腐蚀开裂倾向的试验一般用带有应力集中切口的试样进行,试样做成带有尖锐缺口,也可用特殊装置在试样上开出有一定深度的疲劳裂纹^[7, 41, 67]。

这种方法的实质是将试样放在工作介质中试验,建立 $K - \tau$ (图2, б)或 $V - K$ (图2, в, г)图。式中 K 为张开

型(I)裂纹尖端的应力强度因子⁽³⁴⁾； V ——裂纹扩展速度； τ ——试验时间。根据第一图，应力强度因子的门坎值 $K_{I,sc}$ (*scc*——“应力腐蚀开裂”的英文缩写)定义为不随试验时间的增加而改变的 K_I 值(图2, σ)。根据第2图，门坎值 $K_{I,sc}$ 定义为裂纹扩展速度等于零(图2, σ)或为某一最小值时的 K 值(即实际上 K 与 V 无关)(图2, τ)。

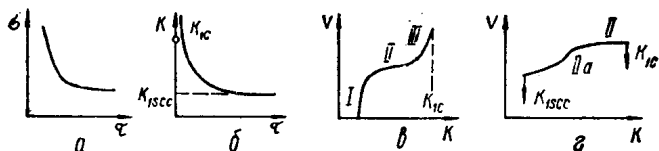


图2 曲线

$\sigma - \tau$ (a), $K - \tau$ (b), $V - K$ (c, d)。

通常在曲线图上(图2, τ), I、II及III段的区分是不明确的,致使 $K_{I,sc}$ 值的确定困难。在选择试验的基数时,要特别仔细,因此时 $K_{I,sc}$ 水平决定于 $K - \tau$ 图。在这种情况下,必须对试样预制的疲劳裂纹进行金相分析,或者对临界值以下的扩展进行精密测量,以便查明在增加试验基数时裂纹尖端钝化或缓慢增长的可能性。试验的基数可以在几小时到几千小时的范围内变化。

试验开始时疲劳裂纹尖端的应力强度因子的计算按断裂力学原理进行,同时要考虑试样尺寸及金属的弹性模量。最常用的试验类型及应力强度因子计算公式如表1所列^[7, 32, 33, 47, 68, 94, 102]。

表中所列公式计算出的应力强度因子只有在下述条件下才能代表材料的真实断裂韧性:

$$B \geq 2.5(K_{Ic}/\sigma_{0.2})^2; a \geq 2.5(K_{Ic}/\sigma_{0.2})^2 \text{ 及 } D - a \geq 2.5$$

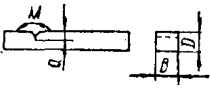
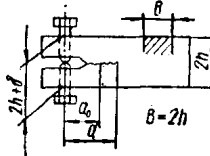
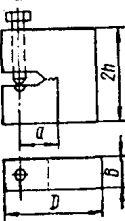
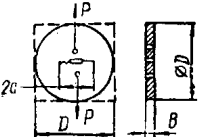
$(K_{I,0}/\sigma_{0.2})^2$ 。在其它情况下, 这些公式也适于计算裂纹尖端的应力强度因子, 但所得到的结果只是对所研究的参数作定性评价 (因为不知道变形场及弹性应力场尺寸的比值, 这个比值对所试材料的裂纹扩展的倾向性影响很大)。

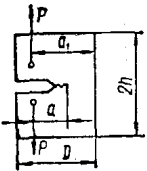
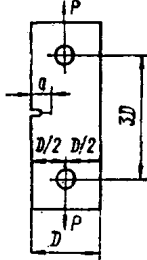
为了测定用来计算 K_I 的参数, 一般采用两种方法——试样的恒载法或恒定张开位移法。将 1、4、5 及 6 型试样 (表 1) 放在专门的装置中, 用恒定的初始载荷加载。试验时, 随着裂纹的生长, 应力强度因子增加。 $K_{I, \tau}$ 图上的 $K_{I, \infty}$ 值与初始值 $K_{I, 0}$ 相当。在该值下, 对选定的试验基数, 试样上的预制疲劳裂纹不增长。在 2 及 3 型试样上, 借助螺栓使切口张开一个 δ 值来得出初始 K_I 值。随着试样中裂纹的发展, K_I 值降低, 裂纹扩展速率降低, 直至完全停止, 此时 K_I 值达到 $K_{I, \infty}$ 。这样, 只用一个试样即可测出 2、3 型试样的 $K_{I, \infty}$ 值。

试样的几何形状、半成品制造工艺、机械加工工艺以及试样加载方法, 在测定钛合金及铝合金裂纹形成倾向的试验中是十分重要的因素。如不加以正确的考虑, 就不可能得到试验结果的复演性。

试样的厚度是重要的因素。随着厚度的减小, 大部分 α 及 $(\alpha + \beta)$ 钛合金抗应力腐蚀开裂的能力增加, 因为在裂纹尖端范围内, 金属由平面应变状态过渡到平面应力状态。因此对于大多数钛合金, 存在一个试样的临界厚度, 在该厚度下不产生应力腐蚀开裂。同时, 临界厚度值随试样相对于轧制方向的取向、热处理以及试样的加载而变化。在钛合金中, α 合金的应力腐蚀开裂倾向的各向异性比 β 合金明显。在对应力腐蚀开裂高度敏感的 $(\alpha + \beta)$ 合金中, 织构的影响不

表1 带应力集中的试样类型以及裂纹尖端
(试样上的疲劳裂纹) 应力强度因子的计算公式

试样类型	试样形状	K_I 的计算公式
1		$K_I = \frac{4.12M\sqrt{\alpha^3 - \alpha^8}}{BD^{3/2}}$ $\alpha = 1 - \frac{a}{D}$
2		$K_I = \frac{E\delta h[3h(a + 0.6h)^2 + h^3]^{1/2}}{4(a + 0.6h^3) + h^2a}$
3		$K_I = \frac{P}{BD^{1/2}} \left[39.7 \left(\frac{a}{D} \right)^{1/2} - 294.2 \left(\frac{a}{D} \right)^{3/2} + 1118 \left(\frac{a}{D} \right)^{5/2} - 1842 \left(\frac{a}{D} \right)^{7/2} + 1159 \left(\frac{a}{D} \right)^{9/2} \right]$
4		$K_I = \frac{P}{BD^{1/2}} \left[1.77 \left(\frac{a}{D} \right)^{1/2} + 0.45 \left(\frac{a}{D} \right)^{3/2} - 2.04 \left(\frac{a}{D} \right)^{5/2} + 21.6 \left(\frac{a}{D} \right)^{7/2} \right],$ $2a = \frac{D}{6}, \quad B = \frac{D}{6} \sim \frac{D}{10}$

试样类型	试样形状	K_I 的计算公式
5		$K_I = -\frac{P}{Ba_1^{1/2}} \left[29.6 \left(\frac{a}{a_1} \right)^{1/2} - 185.5 \left(\frac{a}{a_1} \right)^{3/2} + 655.7 \left(\frac{a}{a_1} \right)^{5/2} - 1017 \left(\frac{a}{a_1} \right)^{7/2} + 638.9 \left(\frac{a}{a_1} \right)^{9/2} \right]$
6		$K_I = \frac{Pa^{1/2}}{DB} \left[1.99 - 0.41 \frac{a}{D} + 18.7 \left(\frac{a}{D} \right)^2 - 38.48 \left(\frac{a}{D} \right)^3 + 53.85 \left(\frac{a}{D} \right)^4 \right]$

注: M —弯曲力矩; a —应力集中切口及预制疲劳裂纹深度; B 、 D 及 $2h$ ——试样的厚度、宽度及高度; E —弹性模量; δ —预制裂纹张开位移。

明显, 腐蚀开裂可以与试样的取向无关。

在进行应力强度因子以恒速增加的试验时, 正确选择试样加载速度是十分重要的。特别是对于 Ti-6Al-4V 合金 (BT6), 减低加载速度引起 $K_{I,ss}$ 水平增加大约 30%。加载速度 V 与载荷 P 的关系是复杂的 (图 3)⁽⁶⁷⁾。

在快速试验中 (尤其是在工厂条件下, 钛合金可使用快速试验法), 其实质是将不带应力集中切口的试样放在工作介质中以一定速度拉伸。人们认为, 塑性变形时在滑移面外

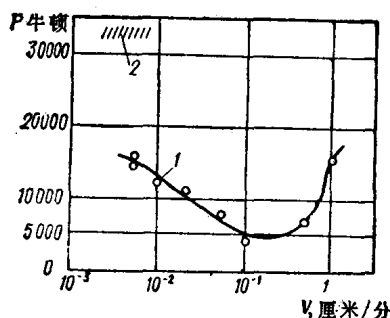


图3 Ti-13V-11Cr-3Al合金断裂载

荷与装置夹头移动速度 V 的关系

1—在0.6M KCl溶液 ($E = -500$ 毫伏) 中,

2—在空气中。

露处表面氧化膜产生局部破裂, 经过一段时间, 产生了一种与溶液对正在扩展的腐蚀裂纹尖端的金属作用的相类似条件。

采用这种方法时, 可根据溶液中试样塑性的降低 (相对于空气中试验的结果) 判断金属对应力腐蚀开裂的敏感性。采用快速法测定应力腐蚀开裂倾向时, 只能得出断裂敏感性与某些因素的定性关系。同时, 试样变形速度的选择是重要的。

在进行试验时, 也应考虑到这样一点, 即在有些合金中明显表现出对施加应力及工作溶液作用的先后顺序的敏感。因此, 最好在放入工作溶液后施加载荷。但对于应力腐蚀开裂敏感性非常高或非常低的合金来说, 这种试验操作程序的顺序没有影响。

金属应力腐蚀开裂倾向的测定法以及应力腐蚀开裂时产

生的电化学及物理过程的研究方法在文献〔2、8、32、33、47、57、68、102〕中作了部分阐述。

合金及纯金属应力腐蚀开裂倾向的试验方法，在每一具体情况下，应根据要达到的目的选定：研究应力腐蚀开裂的机理，对已知工作条件的选材，确定金属的应用范围，研究冶金及工艺因素对金属抗应力腐蚀能力的作用，通过对溶液或材料的作用来研究材料应力腐蚀开裂的防护法（缓蚀剂、防护涂层等），产品的质量检验。方法是否可取还决定于试验室里必要设备的配备程度。