

国外海洋用金属材料

(腐蚀机理与试验方法)

上海钢铁研究所主编

上海科学技术情报研究所

前 言

当前,作为世界三大科学技术之一的海洋开发事业,受到世界各国的普遍重视。帝国主义对海洋资源的掠夺以及他们派遣各种舰队称王称霸的行径,遭到沿海发展中国家的强烈反对。海洋不仅是世界各国人民反侵略、反掠夺、反霸权的战场,也是人类同自然界进行斗争的广阔天地。

海洋占地球面积的 71%。海洋不仅是人类取之不尽的资源宝库,也是各国交往的天然渠道。我国东南两面临海,位于太平洋的西岸,从鸭绿江口到北部湾,海岸线长达一万四千公里,大陆架面积十分宽阔,矿藏和水产资源极其丰富。我国的海洋开发和海上运输事业正在迅速发展。

钢铁是海洋开发、海上运输和海军建设事业最基本的工程材料,用量极大。由于海水介质的腐蚀特性和向深海进军的需要,海洋用钢的研究、试制与生产任务非常繁重。文化大革命以来,我国对海洋开发和海洋用钢的研究日益重视,力量不断加强。为了迅速赶超世界先进水平,洋为中用,上海有关单位于一九七二年上半年起组织了一部分人力,较系统地查阅了最近几年国外有关杂志、原版书、特种文献及专利说明书等,并选择其中一部分比较重要的编译成册,共两辑,定名为“国外海洋用金属材料”,重点是钢铁材料。第一辑为材料部分(已于 1972 年 12 月出版),本辑为腐蚀机理与试验方法。由于人力及水平的限制,加上海洋开发所涉及的科技领域十分广泛,因此,我们所做的工作是十分肤浅的,错误也一定不少,我们热忱欢迎同志们的帮助和指正。

参加“国外海洋用金属材料”编译工作的单位还有上海重型机械制造公司第二石油机械厂、北京钢铁学院物化系、上钢五厂、上海六二七工程等。上海图书馆为该文集的编译工作提供了多方面的便利条件,特致谢忱。

1975 年 6 月

目 录

前言.....

概 述

从金属方面来看腐蚀	1
I. 金属的应力腐蚀裂纹	1
II. 合金元素的影响	18
氯离子在铁腐蚀中的作用	32
关于在流动海水中碳素钢的耐蚀性和 破坏机理	45
在海水和河水中金属的腐蚀	49
海水特性及其对金属腐蚀的影响	51
新发展的耐海水用不锈钢	53

局部腐蚀与孔蚀

1960 年以来所发表的关于孔蚀方面的 文献总结	62
关于孔蚀的机理问题	73
保护电位在孔蚀和晶间腐蚀中的意义	76
海水中不锈钢点腐蚀和间隙腐蚀的研 究	84
海水中不锈钢对局部腐蚀的耐蚀性	92
不锈钢的孔蚀、间隙腐蚀及防蚀措施	99
在氯化物溶液中钢的局部腐蚀特征	108
预测局部腐蚀	115

应 力 腐 蚀

用于高强度铁基合金的一种加速应力 腐蚀试验	120
18 Ni 180 与 18 Ni 200 马氏体时效钢 在氯化物介质中的腐蚀	141
奥氏体不锈钢的应力腐蚀裂纹及防蚀 措施	155
不锈钢在常温海水中的应力腐蚀裂纹 探讨	164
一些氢脆现象的解释	169
高强度铝合金在海洋环境中应力腐蚀 特性的一些考察	173
超高强度钢的氢脆	183
应力腐蚀的观察和设想	197

焊 缝 腐 蚀

关于焊缝的应力腐蚀裂纹和疲劳腐蚀 裂纹	214
焊缝区域的腐蚀预测	226
海水对焊缝金属腐蚀的影响	235

锈 层 研 究

钢的海水腐蚀的基础研究——关于锈 层的保护性	239
耐大气腐蚀钢锈层的研究——锈层内 电解质溶液的行为	245
抗大气腐蚀钢的锈层结构	251

腐蚀试验方法

应用电化学滞后技术对用于盐水介质 中合金的研究	259
对预测不锈钢在海水中抗局部腐蚀能力 的一些流行的实验室电化学试验 的评述	272
不锈钢在氯化物水溶液中的应力腐蚀 试验	282
不锈钢的孔蚀与间隙腐蚀试验	285
腐蚀试验结果的表示法和耐蚀性的评 价	287
腐蚀试验示意装置和规格	289
重现实际生产环境的试验法	294
空泡腐蚀试验	297
金属和合金的表面皮膜的腐蚀试验方 法	301
人工海水调制法 (ASTMD-1141-52)	302

防 蚀 技 术

海洋结构物的防蚀技术	303
海洋环境下的各种涂层系统的性能	310
海水中不锈钢孔蚀的阴极防蚀	317
测定腐蚀速度和设备防护效果的线示 图	322

从金属方面来看腐蚀

I. 金属的应力腐蚀裂纹

序 言

应力腐蚀的研究历史长, 研究报告的数量也很多。这些研究提供了大量事实, 对实际工作有巨大贡献。但至今还没有完整的系统文章, 各家数据和观点也难于互相一致。本文只是对应力腐蚀的基本观点进行整理, 以供参考。

一、应力腐蚀裂纹的特征

金属在张应力作用下, 放于特定的环境中, 经过一定时间之后就出现裂纹, 有时发生断裂。该应力可以是外加的, 也可以是内部残余应力。在压应力下不发生应力腐蚀。依条件不同, 可以在几分钟内就断裂, 也可以经历若干年之后才断裂。发生应力腐蚀时, 直观看不到金属材料任何损坏, 就发生裂纹而突然断裂, 由此引起突然事故。这种事故常常难于预测, 因而具有重大的危险性。

例如, 印度人很早就注意到, 印度洋季风带来的雨季, 引起黄铜弹壳发生裂纹(黄铜的季裂); 在使用有铆钉的锅炉时, 为防止腐蚀在水中加入碱, 会引起锅炉的破坏事故发生(碱脆)。这些都是应力腐蚀的实例。

对于应力腐蚀, 只有当应力、金属应力腐蚀敏感性、引起该金属应力腐蚀的介质三个条件都具备时才发生。根据条件几乎所有的

结构材料, 例如碳素钢、低合金钢、不锈钢、铝合金、铜合金、镍合金、钛合金等都发生应力腐蚀。对于各种金属, 生成应力腐蚀裂纹的形态也是各种各样的, 但有下列两大特征。

(1) 对纯金属, 不论什么样的介质都不发生应力腐蚀, 有杂质的金属或合金才发生应力腐蚀。

(2) 各种金属和合金均有能使其引起裂纹的特殊腐蚀介质。

产生应力腐蚀的介质同金属的组合是很多的, 从过去文献中选取的代表性实例如表1所示。

引起裂纹的介质(例如不锈钢的高温海水, 软钢釜加热的苛性钠溶液), 具有高浓度直接存在的情况是很多的, 但也有例外, 如美国俄亥俄州的 portsmouth 桥使用 0.7% 碳的钢缆, 建成 12 年后根部发生断裂, 其原因是大气中微量的硝酸铵溶解在雨水中, 钢缆在下雨时被沾湿, 这时硝酸铵积蓄在钢缆间隙等处, 引起了应力断裂。黄铜制的空气调节装置的加湿室托架发生应力腐蚀, 是因为静电除尘的高压电晕放电使空气中 N_2 产生微量氧化氮, 吸附在黄铜表面转变为氨离子引起的。用奥氏体不锈钢制的热交换器, 在冷却水中仅有 20 ppm 的 Cl^- 所引起应力腐蚀断裂事故也很多。

其次, 引起应力腐蚀敏感性的金属中的杂质, 很少量就会出现。实验证实: 纯铜在铵离子中不发生应力腐蚀, 但含有 0.004%

表1 发生应力腐蚀的金属同介质的组合

金 属	介 质
Al 合金	NaCl-H ₂ O ₂ 溶液 NaCl 溶液 海水 空气(水蒸汽)
Cu 合金	氨蒸汽及溶液 胺 水、水蒸汽
Au 合金	FeCl ₃ 溶液
因科镍合金	NaOH 溶液
Pb	醋酸铅溶液
Mg 合金	NaCl-K ₂ CrO ₄ 溶液 蒸馏水 大气
蒙乃尔合金	熔融 NaOH 硅氟氢酸 氟酸
Ni	熔融 NaOH
钢	NaOH 溶液 NaOH-Na ₂ SiO ₂ 溶液 Ca(NO ₃) ₂ -NH ₄ NO ₃ -NaNO ₃ 溶液 H ₂ SO ₄ -HNO ₃ HCN 溶液 海水 熔融 Na-Pb 合金 (H ₂ S-H ₂ O)
不锈钢	MgCl ₂ 、BaCl ₂ 溶液 NaCl-H ₂ O ₂ 溶液 海水 H ₂ S NaOH-H ₂ S 溶液 含氯化物的水 NaCl(>290°C) 发烟硝酸 N ₂ O ₄ 甲醇-HCl
Ti 合金	

P 就引起裂纹的敏感性。纯铁对硝酸盐不发生裂纹,加入 0.04% 的碳就发生应力腐蚀。

二、与应力腐蚀有关的因素

发生应力腐蚀与下列因素有关:

- 1) 温度;
- 2) 产生裂纹的外界物质浓度, pH 值, 第三物质;

- 3) 应力大小, 应力集中程度;
- 4) 合金、金属的组成, 夹杂物;
- 5) 金属的组织, 有无析出相, 热处理状态;
- 6) 金属的机械性质;
- 7) 是否进行冷加工或焊接;
- 8) 电位、极化状态。

大多数情况, 这些因素互相关联共同发生作用。例如, 焊接处有残余应力, 又有组织变化, 因而增大了裂纹敏感性的倾向。

(1) 应力大小

如上所述, 张应力引起应力腐蚀, 而压应力下不发生。一般应力越大, 出现断裂的时间越短, 小于某一应力值就不发生断裂, 或者是出现断裂的时间很长。该应力称为临界应力, 它是温度、合金组成、环境等因素的函数。

应力与裂纹产生时间关系如图 1 所示。应力值可以用实际应力值表示, 也可以取屈服应力为 100 用相对百分数来表示。有的体系施加屈服应力的 90% 也不发生裂纹, 有的体系仅只为 10% 就发生了断裂。临界应力值也并非明确存在, 如图 1 所示的情况, 呈小坡度缓慢连续下降。但是对于大多数体系考虑有一实际应用的下限为好。对于各种体系, 仍可得出如图 1 所示的情况。

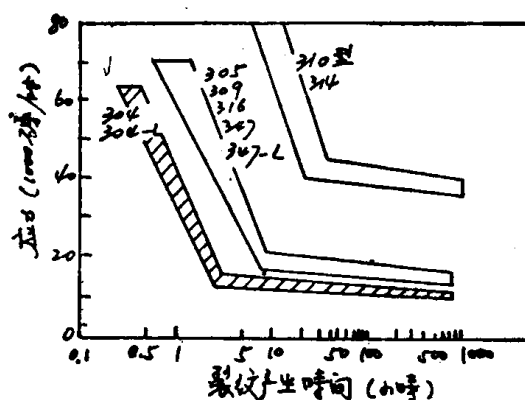


图1 奥氏体不锈钢在沸腾的 42% MgCl₂ 中, 裂纹产生时间与应力的关系

材料上的缺口、坑穴存在时, 由于引起应力集中, 表观应力即使在临界应力以下也能发生断裂。实际上, 引起应力腐蚀的应力除外

应力外还有加工和热处理残余应力、热应力、焊接应力等。

(2) 环境因素

我们知道，温度升高能促进应力腐蚀裂纹。对氯化物中奥氏体不锈钢及苛性钠中的碳素钢如图2图3所示。在这两个例子中，温度各为80°C及50°C以下，几乎不发生裂纹。但是某些合金在常温时也发生应力腐蚀。

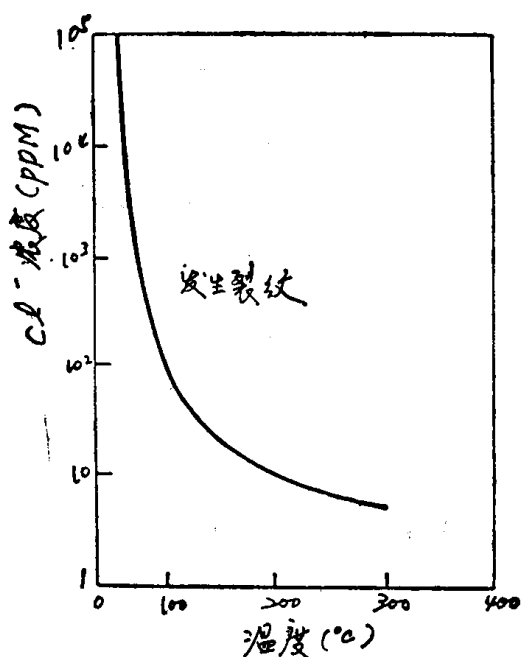


图2 在流动氯化物中奥氏体不锈钢应力腐蚀裂纹与氯离子浓度及流体温度的关系

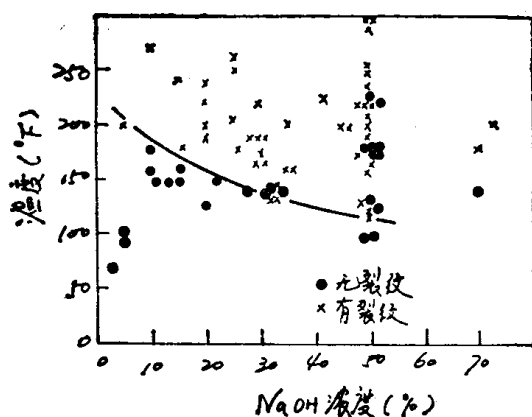


图3 温度、NaOH 浓度对低碳钢应力腐蚀裂纹的影响

从图2、图3可以得出， Cl^- 和 NaOH 浓度越高，即便在低温情况下，也容易发生裂

纹。一般引起应力腐蚀的物质浓度越高，就越促进裂纹发生。

很多情况下pH值有显著影响，如 MgCl_2 溶液中不锈钢的应力腐蚀(图4)， $\text{NH}_3 + \text{CuSO}_4$ 溶液中黄铜的应力腐蚀(图5)。第三物质，例如产生氧的各种氧化剂，在很多情况下促进应力腐蚀。

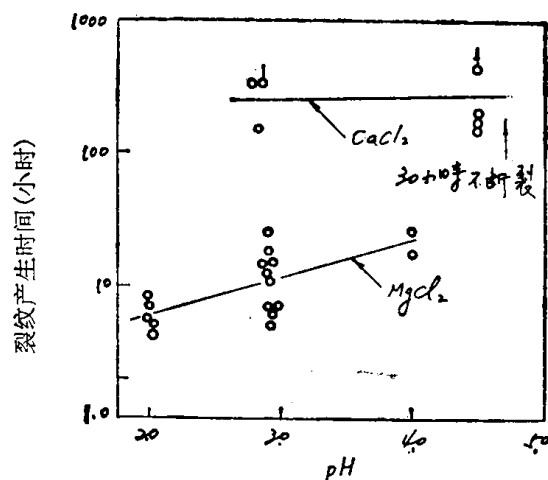


图4 pH 值对 304 不锈钢应力腐蚀的影响(125°C)

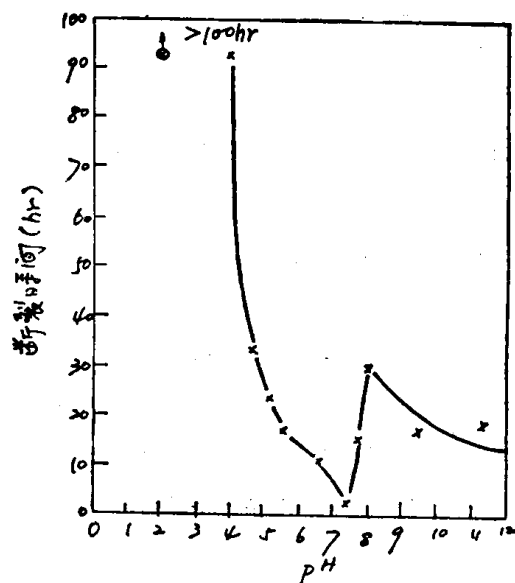


图5 pH 值对黄铜应力腐蚀裂纹的影响
(1克分子/升 $\text{NH}_3 + 0.05$ 克分子/升 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
pH 值用 NH_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 调节)

(3) 金属方面因素

金属的特征与化学成分、金属组织、热处理状态、析出物、结晶的种类及形态、各种机械性质等因素有关。这些因素又互相发生影响。它们都直接间接地影响应力腐蚀裂纹的

敏感性，其作用的本质涉及金属内部的微观结构，这些也就是应力腐蚀的机理。某种成份可促进参与裂纹有关的局部腐蚀，某种结晶在应力作用下可能使这种局部腐蚀继续发展。这些因素与介质因素相结合，达到临界状态才会发生裂纹。

对于这些因素后面将详细叙述。

三、裂纹的途径

应力腐蚀裂纹的途径，因金属——介质情况而异。有的情况裂纹贯穿晶粒（晶内裂纹或穿晶裂纹），有时沿晶界前进（晶界裂纹或晶间裂纹）。图6表示这些情况的示意图。

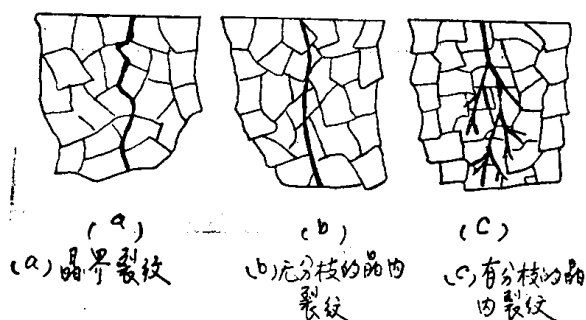


图6 表示裂纹形态的主要模式图

裂纹的形态也因分枝程度而异。有的裂纹不容易发生分枝，有的裂纹有许多分枝。有的在一个区域产生很多裂纹，有的裂纹比较少。应力腐蚀裂纹发展到某种程度（应力继续作用于尚未破坏的部分），以后，多以纯粹机械断裂的情况发生。因此，对断口的形貌判断时，是穿晶裂纹还是晶间裂纹，要特别注意。

四、对阳极反应敏感的裂纹和对阴极反应敏感的裂纹

广义的应力腐蚀裂纹可以分为两类。其一是狭义的应力腐蚀，裂纹金属的阳极溶解占主导作用。上述的内容都是以阳极反应敏感的应力腐蚀裂纹为对象。这种裂纹使用通

常的阴极保护如能抑制其阳极过程，就能防止或停止其发展。

另一些金属介质体系，某种程度上也同样产生相类似的狭义应力腐蚀裂纹，但是腐蚀反应对于裂纹的产生和扩展，在本质上不是必要条件。这种裂纹用阴极保护不但不能防止，反而在更短的时间裂开。这也就是具有阴极反应敏感性的原因。其开裂原因是金属晶格内溶解有氢。对这种情况，仅仅是电化学腐蚀反应生成氢不是产生裂纹的唯一原因，因外加阴极电流而生成的氢也同样产生裂纹。有人把这种裂纹也称之为应力腐蚀裂纹，本文根据大多数人的习惯，称之为氢脆裂纹。氢脆裂纹的典型实例是高强度钢在硫化物介质中开裂，也有人特别称之为硫化物腐蚀裂纹。

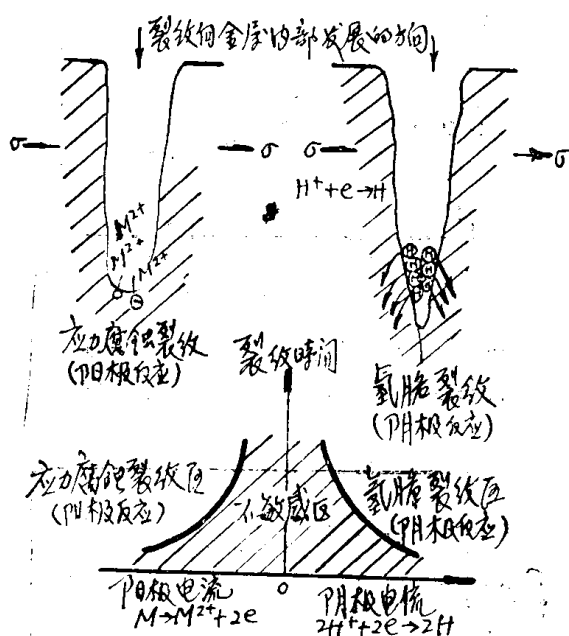


图7 阳极反应的应力腐蚀裂纹和阴极反应敏感的某些氢脆裂纹的模式图

阳极、阴极裂纹敏感性的区别如图7所示。这里应该注意到，有的金属—介质体系，如氯化物溶液中的不锈钢，分别施加阳极电流和阴极电流，阳极电流促进开裂，阴极电流防止开裂，是典型的阳极敏感性情况（图8）。但对于3% NaCl溶液中的高强度钢，无论阴极极化还是阳极极化都促进开裂（图9）。从

该图上可以看出高强度钢依条件不同, 发生应力腐蚀、氢脆都有可能。从位于图 9 中未极化状态的阳极侧加以观之, 一般认为是狭义的应力腐蚀裂纹。

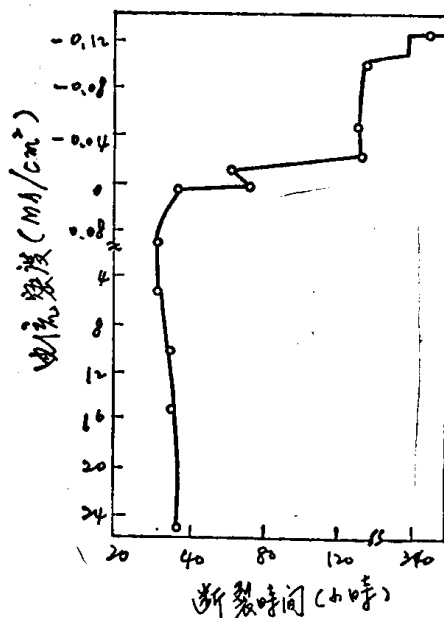


图 8 电流对 18-8 不锈钢在 42% MgCl_2 中(沸腾)应力腐蚀裂纹的影响

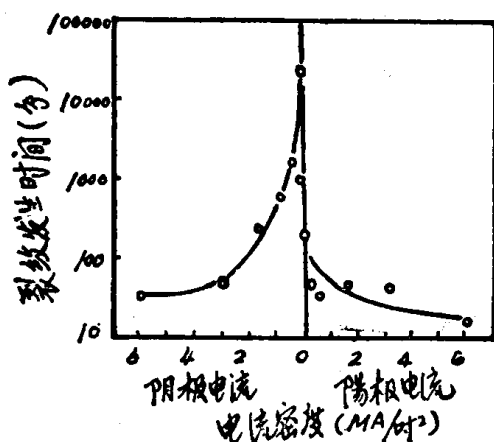


图 9 电流对 3% NaCl 中的马氏体不锈钢(SUS12 MoV)应力腐蚀裂纹的影响

五、应力腐蚀裂纹的机理

应力腐蚀开裂是在局部腐蚀和应力共同作用下进行的。关于断裂的机理有各种观点, 不仅对不同的金属介质体系有不同的观点, 就是对一种体系也没有一致的见解。本文与其介绍对不同体系的不同学说, 不如叙述这

些机理的根本性的论点。

对于与裂纹发展有关的应力和腐蚀共同作用有二种观点。其一, 认为裂纹是由于电化学腐蚀反应而连续进行, 应力加速了腐蚀反应, 加之拉伸作用促使金属的分离。另一观点认为裂纹是由于电化学腐蚀与应力造成的机械破坏交互作用, 断续进行的过程。前者称为“一步”说, 后者称为“二步”说。

上述这些都确实能引起腐蚀, 并且是异常局部的腐蚀反应。因腐蚀而产生裂纹的条件为: a) 一般是金属学、应力、腐蚀反应因素中一个或二个以上共同作用的结果, 至少产生了在某种程度上是连续的阳极通路; b) 局部阳极反应被活化, 并且必须持续下去不因极化而降低其腐蚀速度。“一步”说认为这些通路一直是连续生成腐蚀反应完全持续进行的。“二步”说认为, 由于腐蚀引起裂纹底部发生脆性破坏, 直至因析出物的障碍作用阻止其继续发展, 在停止发展的区域因腐蚀作用又使裂纹开始活化, 第二次脆性破坏又开始发生, 并一直进行到断裂。

上述的腐蚀, 以什么样的途径进行在下面讨论。这里要指出的是, 下述的各种现象, 对于发生应力腐蚀的系统并不是一定都起作用。当然也有几种现象在一个体系中同时起作用。此体系产生的裂纹中只有极少数是危险的。

(1) 局部阳极的形成

下述场合可以形成局部阳极:

- 原始成份不均匀而形成阳极,
- 在应力作用下, 出现偏析而形成阳极,
- 由于表面保护膜破裂而产生阳极,
- 伴随腐蚀反应而生成的阳极。

① 预先就存在的阳极

如前所述, 一般的纯金属不发生应力腐蚀。因杂质和合金元素的存在开始发生裂纹, 这种现象表明可能是成份不均匀之故。一般晶界是最容易出现成份不均匀的区域, 大

多数情况下晶界电位低于晶粒电位。表 2 表示晶界与晶粒电位测定的结果。对于沿晶间产生应力腐蚀裂纹的体系，晶界电位都低于晶粒电位。例如 4% Cu 的铝合金，在热处理时，晶界处析出具有正电位的 CuAl_2 ，使晶界出现贫 Cu 现象，晶界对于晶粒及 CuAl_2 呈阳极。

表 2 晶粒和晶界电位差

金 属	溶 液	电位差 mV
Al-4% Cu	53克/升 NaCl 3克/升 H_2O_2	44
Al-4% Cu	0.1 N KCl	91
Cu_3Al	2% FeCl_3	5~6
70 Cu%-30%Zn	0.25 克/升 NH_3	72
70 Cu%-30%Zn	2% FeCl_3	~0
75 Cu%-25%Zn	2% NH_4OH (脱气)	~-20
>99.99% Cu	2% FeCl_3	~0
软 钢	55% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 116°C	~60

* 晶界电位低时，电位差为正值

但同样的解释对于黄铜就困难了，高纯 Cu 和高纯 Zn 熔炼成 35% Zn—Cu 合金，在该合金中加入各种杂质，没有发现增加其应力腐蚀敏感性。黄铜在不施加应力时，不发生晶间腐蚀，而其晶界的阳极性质就很难认为与其应力腐蚀裂纹有关。

软钢在硝酸盐溶液中晶界电位降低。在该体系中，钢中 C 或 N 都增大应力腐蚀敏感性。但把钢进行高温淬火，然后在 200~600°C 短时间回火，在晶界处析出氮化物和碳化物，这种状态反而降低了应力腐蚀敏感性，这些事实说明，析出物与电化学晶间裂纹无关。

② 应力下出现偏析形成阳极

有时对裂纹敏感的途径不必原来就有，也可因冷加工或裂纹扩展本身，引起裂纹尖端端部区域受到塑性变形，而产生裂纹的途径。一般在应力作用下，引起滑移而使晶格缺陷增加，即使在常

温下扩散也很快，C、N 等晶间原子容易扩散，而在缺陷处出现偏析。这种成份偏析就成为对腐蚀敏感的途径。

③ 表面保护膜破坏而产生的阳极

置于腐蚀环境的金属表面，总存在某种程度的保护膜。这种膜局部减弱或破坏时，该处就成为化学活性的。例如晶界处的表面膜本来就可能是不完整的。在应力作用下，膜的局部破坏在晶界处很容易发生。特别是方位显著不同的晶粒间界，这种倾向更大。

对于穿晶裂纹情况，可以用滑移阶梯来说明在应力作用下保护膜破坏而形成阳极。即，在应力作用下，金属之所以发生永久变形，是因为金属中的位错沿滑移面运动，在表面汇合处出现滑移阶梯之故。假使表面保护膜不能随着这个阶梯的形成发生相应变形，该保护膜就要破坏。滑移阶梯越大，膜的破坏可能性就越大。

Legan 为了测定保护膜破坏部分同未破坏部分的电位差作了如下实验：在一抗张试片上开一缺口，除缺口尖端部分外均加以密封，然后放入腐蚀环境中，施加拉应力后测出保护膜破坏前后的电位差别。其结果表示在表 3。所用溶液为对各种金属产生应力腐蚀裂纹的溶液。从表中可以看出，所有的场合保护膜破坏时都发生电位下降，表明具有阳极特征。与此相对应，在室温 MgCl_2 溶液及沸腾的 MgSO_4 溶液中的不锈钢，是不发生应力腐蚀的体系，就看不到这种电位差。

表 3 表面皮膜破坏引起的电位下降

金 属	电 解 液	电位下降* (伏)
24S-T4 (Al 合金)	饱和 KCl	0.610
70% Cu-30% Zn	5% NH_4OH + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.700
61% Cu-36% Zn-3% Pb	5% NH_4OH + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.510
AZ31 (Mg 合金)	3.5% NaCl + 2% K_2CrO_4	0.240
低碳钢	5% NH_4NO_3	0.160
302 不锈钢	饱和 KCl	0.315

* 取最大值

④ 腐蚀过程中产生的阳极

α 黄铜、Cu-Au 合金、Ag-Cu 合金等固溶体合金，固有的浓度梯度不大可能出现。这种合金即使杂质完全不存在时也发生应力腐蚀。试验表明，对于 α 黄铜即使加入各种杂质应力腐蚀敏感性也不增大。

但这种互溶的二元合金，仅仅是合金成份之一发生选择性溶解，或者即使两个成份同时溶解，电位高的组份还可能再析出。根据 Graf 的见解，一般在固溶体合金中加入比主要成份更高电位的组份时，有裂纹敏感性变大的倾向。将这些综合起来考虑，表明固溶体合金由于腐蚀反应，表面成份出现不均匀时，有可能形成局部阳极。事实上，Cu-Au 合金在 FeCl_3 中腐蚀时，腐蚀孔壁上析出纯金的情况是共知的。腐蚀产物也有同样的作用，如在氨溶液中黄铜表面生成 CuO 、 Cu_2O 等产物膜，就可起到阴极的作用。

上述四种情况在图 10~13 表示。

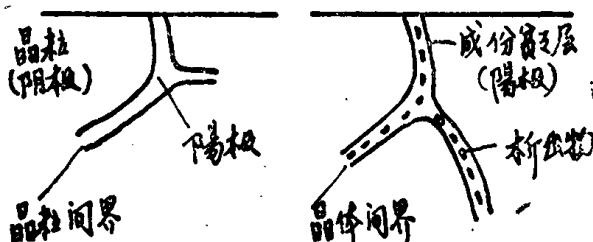


图 10 基于原始成份不均匀形成的阳极

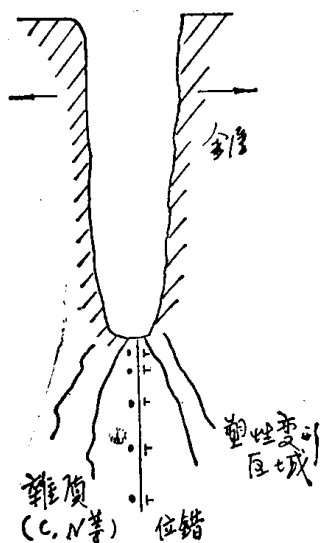


图 11 应力下产生偏析而形成的阳极

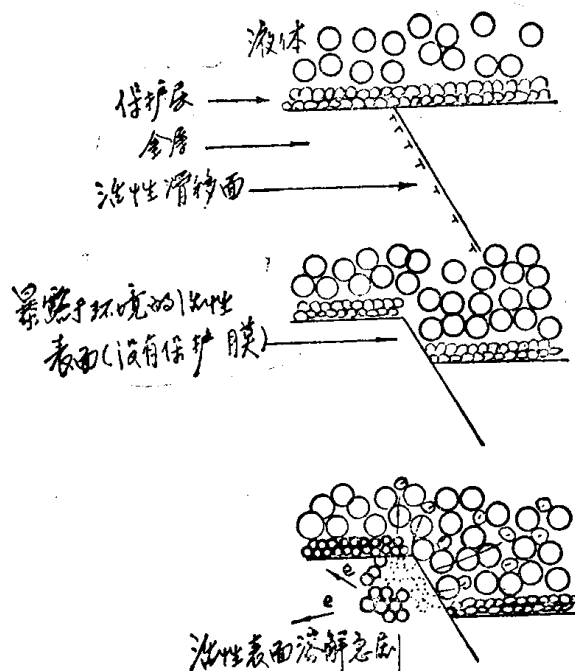


图 12 由于表面膜破坏产生的阳极

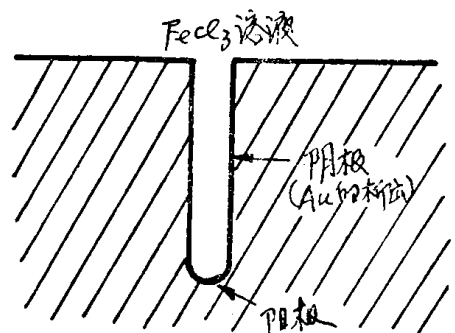


图 13 伴随着腐蚀反应生成的阳极
(FeCl_3 溶液中暴露的 Cu-25% Au [原子百分数] 合金的蚀孔壁上发生 Au 的析出)

(2) 局部阳极反应

如上述情况，局部腐蚀的集中进行，是裂纹发展的重要的必要条件。在沸腾的 42% MgCl_2 溶液中，奥氏体不锈钢裂纹的传播速度达到每小时数毫米，假如从“一步”说考虑，每小时 2 毫米的速度相当于 1.5 安培/厘米² 的电流密度，看来相当集中的电流是必须的。

至少对于一部分金属，表面保护膜的存在对阳极反应集中进行有重要作用，因而以这种情况为例来叙述。Engell 等人指出，使软钢产生应力腐蚀的溶液和不产生应力腐蚀的溶液之根本差别，在于在腐蚀电位附近钝化膜是否能够生成。氧及氧化剂存在，表面

保护膜容易生成,但对奥氏体不锈钢,在LiCl及NaCl+NaNO₃(154°C)溶液中,必须要有氧才会发生裂纹。在沸腾的42%溶液中,氧的存在不一定是必要的,但也有促进作用。

考虑局部阳极反应集中在裂纹尖端的这一条件,是适用于钝化膜或类似保护膜的情况。如果钝化膜被破坏后,能够立即再次钝化,那么发生局部腐蚀的机会很少。例如沸腾的42%的MgCl₂溶液中奥氏体不锈钢,氧含量非常大量存在时,发现反而难于出现裂纹。但是在浓氯化物溶液中,完整的钝化膜则难以出现,上述的钝化膜可以认为是略具保护性的膜。

Scully认为:在不锈钢的裂纹尖端滑移阶梯处膜被破坏时,接近表面的部分发生再钝化、离表面远的部分缺乏再次钝化所必要的化学物质,因而只有微小区域保持活化状态,该处出现集中腐蚀,这种情况就出现裂纹(图14)。因为再次钝化倾向依不锈钢种类而异,活化部分集中程度也不同,因此应力腐蚀敏感性互不相同。根据Scully的说法,钝化电位越低,钝化临界电流密度越小,再钝化所需的时间就越短,因而发生裂纹就越难。

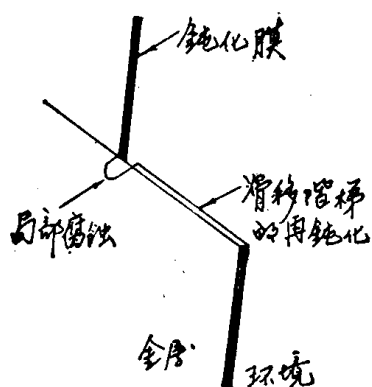


图14 滑移阶梯的一部分再次钝化其余部分受局部腐蚀

因此,在发生应力腐蚀的环境中,观察施加应力的金属其电位随时间的变化是很有意义的。奥氏体不锈钢在沸腾的42%的MgCl₂溶液中,一般有如图15所示的行为。

实验样品施加负荷时,其电位向降低方向移动。这是因为溶液浸入金属表面钝化膜的细孔和裂纹,发生了阳极反应之故。随着腐蚀反应的进行,金属离子溶解下来,它变成氢氧化物或氧化物修补了膜中的缺陷,因而电位再次移向正方向(图15AB段)。这意味着阳极区域减小,而阴极区域增大,阳极电流密度增大。这样一来阳极附近的pH值就降低,保护膜的破坏又开始发生。 t_1 分钟后在C点产生裂纹,进行到 t_2 发生断裂。

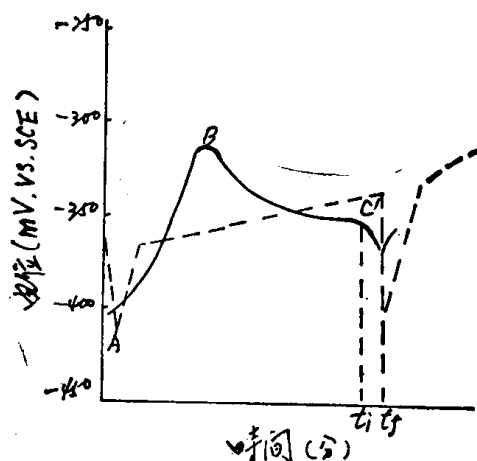


图15 在沸腾的42% MgCl₂溶液中奥氏体不锈钢电位随时间的变化模式图

具体的实例如图16所示。在该图上18Cr-10Ni及18Cr-13Ni-2Mo等裂纹敏感性大的普通不锈钢具有如图15所示的典型曲线。但对于耐应力腐蚀的合金,如18Cr-50Ni,电位上升很缓慢。伊东等人认为,电位处于较正状态下,随后发生滑移时,因为滑移部分这时受到激烈的集中腐蚀,故电位上升迟缓,降低了发生裂纹的敏感性。这种观点看来与Scully的见解互相矛盾,但是在活化腐蚀集中这一点上是一致的。

一般应力腐蚀发生在特定电位范围,从以上理论可以得出,在不锈钢中添加使钝化电位向正方向移动的合金元素是有效的,Ni就是代表性例子。

最近Uhlig提出对应力腐蚀有一临界电位存在。即对各种合金有一固有的发生裂纹

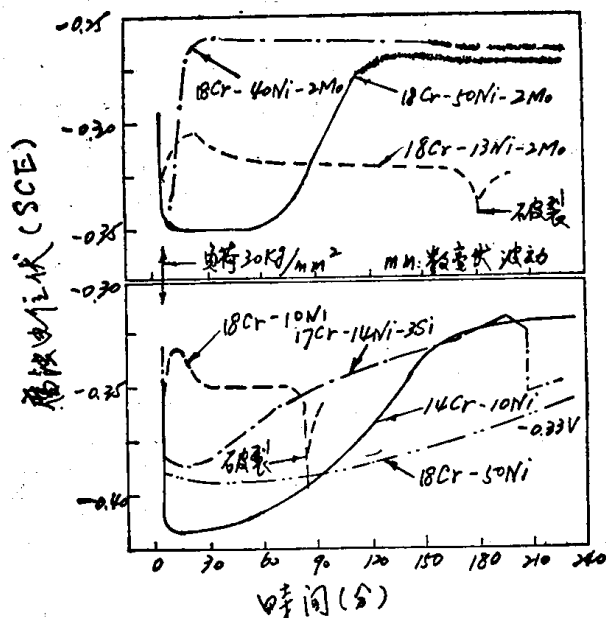


图 16 42% $MgCl_2$ 沸腾溶液中各种不锈钢腐蚀电位与时间曲线
VS. SCE: (对于标准甘汞电极)

的临界电位,处于比该电位更正的电位时,发生应力腐蚀裂纹。如图 17 所示,有效的抑制剂可使金属电位处于临界电位以下从而防止发生应力腐蚀裂纹。假如增加合金中 Ni 含量,临界电位上升超过腐蚀电位的上升,最终将使应力腐蚀敏感性消失。

(3) 金属物理的因素

对晶间裂纹用一般的电化学因素还比较容易说明,但是对于穿晶裂纹综合考虑金属物理因素是很必要的。即对于应力腐蚀必然是通过局部腐蚀的途径或腐蚀与破坏交替发生的途径而进行的。对晶间裂纹有所谓晶界的特殊区域连续存在,而对于穿晶裂纹,就没有这样的固有的特殊途径了。

六十年代应用位错理论,把塑性变形后金属内部微观变化同伴随着这些变化产生的化学活性联系起来,由于这些研究工作使应力腐蚀敏感性的机理的探讨前进了一步。特别是电子显微镜成了这些研究的重要手段。

Swann 应用电子显微镜观察不锈钢及黄铜塑性变形后位错的分布,发现有的场合位错纠结在一起呈“团状”构造,有时呈平行紧密并列的层状结构。在应力腐蚀环境中,

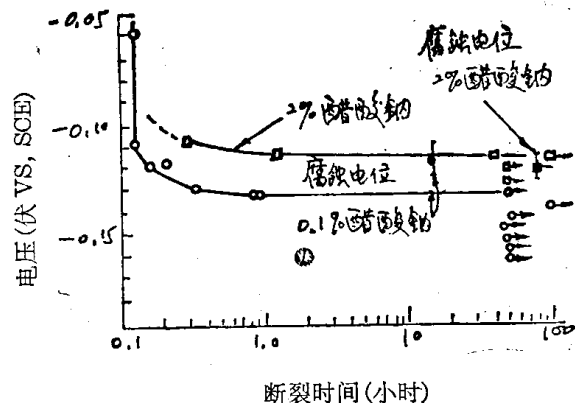


图 17 电位对冷轧 18-8 不锈钢在 $MgCl_2$ (130°C) + 醋酸钠中应力腐蚀的影响

穿晶裂纹敏感性,与层状结构有关。归纳有关因素如下:

塑性变形后位错分布	团状构造	层状构造
穿晶裂纹敏感性	小	大
堆垛层错能	高	低
交叉滑移	比较容易	困难
实 例	18Cr-13Ni 0.004 N	18Cr-13Ni 0.12 N

这些因素之间因果关系如下。前面已经说过对金属施加应力时,由于位错运动引起滑移和塑性变形,然而因为晶体内的滑移面不限于一个滑移系,不同滑移系的滑移面交叉起来妨碍了位错的运动。由此产生加工强化。因为在一个滑移面上有好些位错存在,上述的这些障碍发生作用时,位错就被堆迭起来不能运动。但在更高的应力下,有时位错可能逃到其他滑移面。这叫做交叉滑移。该过程对于体心立方结构而言比较容易,对于面心立方该过程就困难了。这是因为面心立方位错进行扩展并能分裂出不完整位错的缘故。这时顺序如下:不完整位错转变为完整位错,之后又进行交叉滑移,并再一次分裂为不完整位错。不完整位错的再结合,有利于堆垛层错能增大,大到一定程度面心立方金属也可能发生交叉滑移。

如果能发生交叉滑移,位错将向其它滑

移面逃遁, 逐渐纠结变为团状构造。如果不能发生交叉滑移, 位错被堆迭起来成为层状结构。

合金元素对奥氏体不锈钢塑性变形后位错分布形态有影响, Ni、C 容易形成团状结构, N、Mo、P 容易形成层状结构。这种倾向与在氯化物中穿晶腐蚀裂纹敏感性的倾向一致。

可是层状构造如何与应力腐蚀敏感性相联系呢? 前已述及, 应力作用下引起滑移时, 在常温下扩散过程加速, N、C 等间隙原子在缺陷处发生偏析。另外固溶体成份的某些物质也有可能聚集在缺陷部分。位错处的成份偏析阻碍了位错的运动, 而当位错挣脱束缚运动时, 偏析成份再次移动向位错处扩散。对于这一点, 已由 Swann 等人对不锈钢等 2~3 种面心立方合金的应变时效及 Portevin-Le Chalterier 效应的观察得到间接地证实。所谓 Portevin-Le Chalterier 效应就是应力-应变曲线上发现某种程度的锯齿形。这就是在对金属施加应力时, 位错挣脱固定它的成份发生运动而产生的屈服现象。该成份扩散速度很大时再次固定住位错, 因此位错必须再一次挣脱出来。每当应力足够, 位错发生运动时, 应力则下降, 因而在应力-应变曲线上出现锯齿状。锯齿状出现, 意味着偏析成份扩散速度大。

如上述的电化学因素所示, 在偏析部分引起的电动势, 即使该部分发生选择性腐蚀, 也因偏析持续出现并与裂纹的进展结合起来, 以致新表面因滑移而和介质相接触, 而且随着位错运动把偏析成份输送到表面。因此出现 Portevin-Le Chalterier 效应, 可以作为应力腐蚀敏感性的依据。

位错具有层状结构, 这意味着位错不能因交叉滑移从某滑移面逃出, 对参与应力腐蚀的局部腐蚀的进行有利。

通过初期研究表明, 上述的位错分布、堆垛层错能、应力腐蚀敏感性的关系, 并不是

常常一致的。伊藤引用 Edström 的文章, 收集归纳如表 4。其中 18Cr-8Ni 钢、16Cr-20Ni 钢、20Cr-20Ni 钢、纯 Ni 与 Swann 的观点有一致的倾向。而对于其它合金, 有尽管堆垛层错能大而位错仍为层状结构的情况, 也有尽管是层状位错结构而应力腐蚀敏感性仍为小的情况。

表 4 各种 Ni-Cr 合金的
应力腐蚀裂纹与位错分布

合 金	位错分布	堆 垛 层 错 能	MgCl ₂ 中 应力腐蚀 敏 感 性
18Cr-8Ni 钢	层 状	低	高
16Cr-20Ni 钢	团 状	高	低
20Cr-20Ni 钢	团 状	高	低
20Cr-20Ni-0.3P 钢	层 状	高	高
20Cr-30Ni	层 状	高	低
20Cr-40Ni	层 状	高	低
20Cr-80Ni	层 状	低	低
纯 Ni	团 状	高	低

例如, 尽管有大的堆垛层错能, 但如果短程有序存在的话, 位错仍能变为层状结构。这是因为这种有序性存在时, 位错成对地在同一滑移面上运动。在不锈钢的短程有序区域, Fe 与 Cr 规则排列, 而 N 原子容易发生偏析。

(4) 应力吸附裂纹

在应力腐蚀进行时, 环境中的离子吸附在裂纹的尖端, 使金属的表面能降低, 在拉应力下促进金属的分离, 这种现象与应力腐蚀的机理有关。

Coleman 等人应用 Stroh、Petch 的断裂理论, 提出晶粒直径 d 与破坏应力 σ_f 之间有如下关系式:

$$\sigma_f = \sigma_0 + 4 \left\{ \frac{3Gr}{\pi(1-\nu)} \right\}^{1/2} \left(\frac{1}{d} \right)^{1/2}$$

这里 σ_0 是一常数, G 是刚性模量, τ 是表面能, ν 是泊松比。他们用各种不同晶粒直径 d 的 304 型不锈钢, 求出在 150°C 的空气中及沸腾 MgCl₂ 溶液中的 σ_f 值, 从 σ_f 与 $\left(\frac{1}{d}\right)^{1/2}$

曲线求出 r 值。由此求出在空气中 $r=1600$ 尔格/cm², 在 $MgCl_2$ 溶液中 $r=157$ 尔格/cm², 可以看出在 $MgCl_2$ 溶液中破坏所需的应力变小。

具有这种作用的离子, 是在金属表面上化学吸附的特殊离子。这点和应力腐蚀在特定条件下才发生相一致。化学吸附是具有选择性的, 常发生在被杂质固定的位错及晶界等特定的区域。在应力下, 吸附引起的表面能降低, 这样造成的破坏称为应力吸附开裂。

仅仅用应力吸附开裂不能说明所有的应力腐蚀裂纹, 但在大多数情况下这种机构起着辅助作用。有几种合金只是与水接触就发生裂纹, 恐怕是由于应力吸附开裂之故。Uhling 与 Sara 提出, 软钢的硝酸盐及碱引起的应力腐蚀裂纹, 是由于晶界的缺陷处选择性地吸附了 NO_3^- 及 OH^- 所致。这种情况, 裂纹尖端的前部发生塑性变形所引起的晶格缺陷, 则被软钢中 C 和 N 在相应位置固定下来。

六、奥氏体不锈钢 的应力腐蚀裂纹

引起奥氏体不锈钢应力腐蚀的主要离子是 Cl^- 和 OH^- 。特别是 Cl^- , 在使用不锈钢的大部分场合它都存在, 因而问题很大。其他方面, 如石油精炼及石油化工工厂, 由多硫代硫酸造成的应力腐蚀, 近年来也出现问题。

调查发生应力腐蚀的事例时, 下述的环境应该注意:

- 1) 使用氯化物的化学工业装置,
- 2) 使用碱的化学工业装置,
- 3) 其他化学及炼油工业流程中使用催化剂的装置,
- 4) 与蒸汽及高温水接触的装置,
- 5) 处理工业用水的装置,
- 6) 处理盐水及海水的装置,

- 7) 与空气中水份接触的装置,
- 8) 装食品的容器,
- 9) 其他。

这些条件中, (1) 及 (6) 存在着氯化物, (2) 存在着碱这是很明显的, 在工业用水、蒸汽及高温水等很难认为含有特别有害的物质介质中, 也发生应力腐蚀。

(1) 由氯化物引起的应力腐蚀

大多用 42% $MgCl_2$ 沸腾溶液, 来做奥氏体不锈钢氯化物应力腐蚀的加速实验。在该实验里对酸性应该严格控制。试验液的氯化物浓度、温度、pH 值对于裂纹发生时间有相当影响 (图 2, 图 4)。一般温度, 浓度越高 pH 值越低则裂纹发生时间越短。阳离子种类也有影响, 裂纹发生时间按 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 的次序而增长。氧及其它去极化剂 (例如 $FeCl_3$) 的存在有促进作用, 但对于裂纹的生成并非是必要的。但实际上不锈钢的应力腐蚀裂纹成问题的介质大多是中性溶液。这种场合与 42% $MgCl_2$ 相对比, 不仅环境条件温和的多, 断裂的机理也有理由认为是有所不同的。例如, 含有氯化物的中性溶液中, 只有溶解氧存在时, 才出现应力腐蚀, 其特点是在很多情况下孔蚀成为裂纹的起点。在 $MgCl_2$ 溶液中, 裂纹自表面直接生成。

合金元素对应力腐蚀敏感性影响有各种报导, 元素之间的交互作用很强, 对此统一起来叙述是有困难的。粗略言之, Ni、Si、C 等是对增强抗裂纹性有效的元素, N、P、Mo 等是有害的。Ni 在 8% 以上有效, 随着添加量增大抗应力腐蚀性能增强, 到 40~50% 时很难发生裂纹 (图 18)。Cr 与 Ni、Mo 等元素共存时有不同的结果, 在 13~20% Cr-10~14% Ni 的组成范围内, 有时呈很弱的有害影响, 有时几乎没有影响。Mo 达 0.01% 以上时敏感性大大增加, 但是高于某一数量时再增加其含量并不再恶化, 大于百分之几反而略微有所改善。2% Si 对增加抗裂纹性能有效, 但是它的效果随有无 Mo 的有害影响而

有明显差别(图 19)。N、C 对于 19%Cr-20% Ni 不锈钢的影响如图 20 所示,但随着 Cr-Ni 基体不同,共存物质不同,其影响也不一定相同。

301、304、304L、316、316L、321 等类型

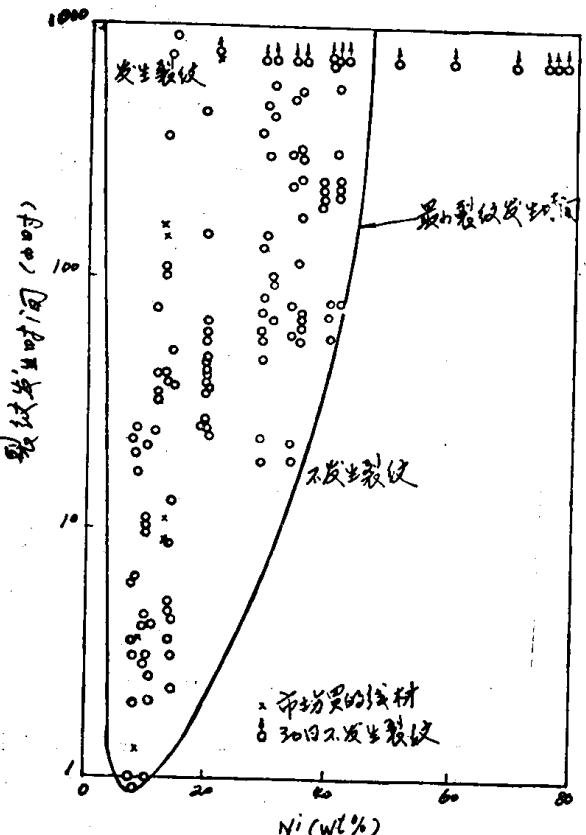


图 18 沸腾 42% $MgCl_2$ 中 15~26% Cr-Fe-Ni 合金线的应力腐蚀裂纹, 低 Ni 组织具有部分铁素体时不发生裂纹, Ni 在 45% 以上的奥氏体组织合金也不发生裂纹

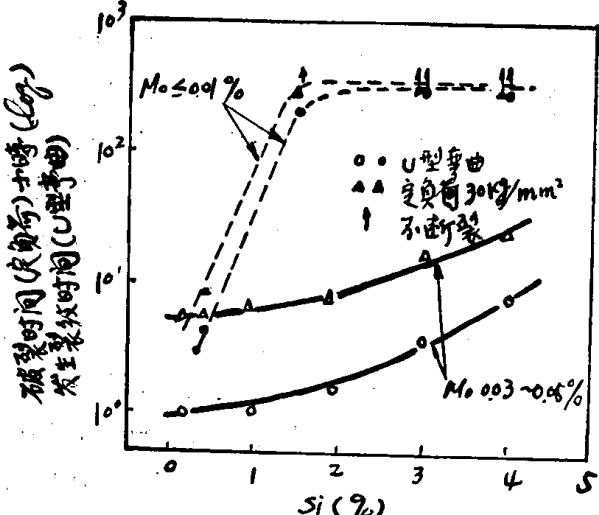


图 19 Si 含量对于 17%Cr-14% Ni 钢应力腐蚀裂纹敏感性的影响

是最常用的奥氏体不锈钢, 其组织是亚稳定的, 冷加工可使它部分转变为铁素体组织。这种状态抗应力腐蚀裂纹性能通常有所增大。资料之一如图 21 所示。从该图可知, 过度的冷加工重新增大其敏感性。也有资料指出轻度冷加工反而容易断裂, 定量的数据随钢的成分、冷加工方法、应力腐蚀试验方法等不同而不同。

从合金元素的影响、组织影响来考虑, 为了增加抗应力腐蚀性能还是有一些方向可寻。现今认为较好的是高 Si 奥氏体不锈钢及铁素体-奥氏体复相钢。前者和 18-8 不

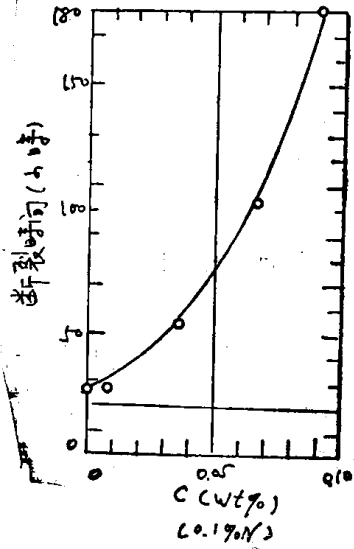
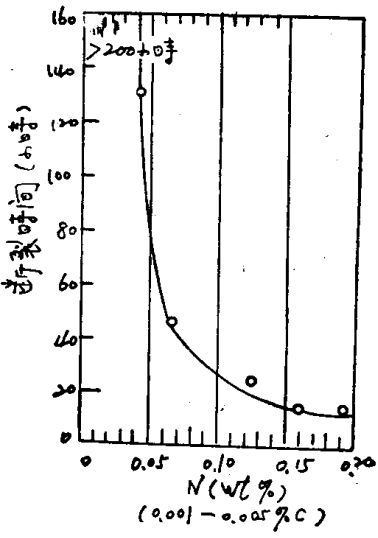


图 20 N 和 C 对于冷轧的 19%Cr-20% Ni 奥氏体不锈钢在沸腾 $MgCl_2$ (154°C) 中应力腐蚀裂纹的影响

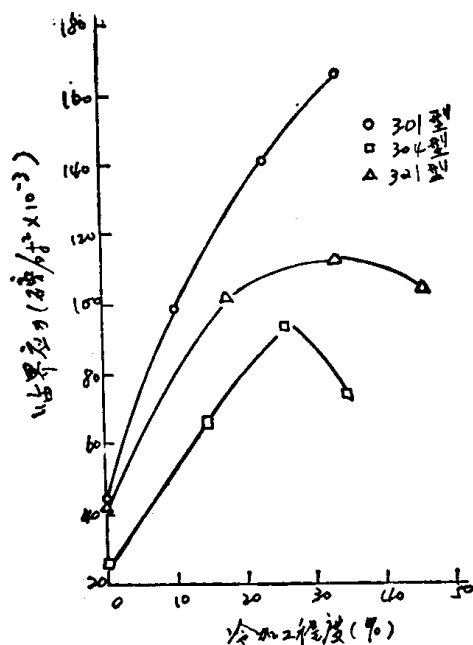


图 21 冷加工对奥氏体不锈钢应力腐蚀敏感性的影响
(0.5N NaCl+0.1N NaNO₃ 中)

锈钢相比增大 Ni 含量, 依情况不同降低 Cr 含量, 在 15~18% Cr-14~18% Ni 基体上加入 2% Si, 同时尽量降低 Mo、P、N 有害元素含量。

此外, 20~25% Cr 钢中加入少量 Ni, 得到铁素体-奥氏体复相组织, 这种组织具有优良的抗应力腐蚀性能。图 22 是铃木等人的试验结果, 是 Cr 21~23%, Ni 1~10% 不同铁素体含量的钢在沸腾的 42% MgCl₂ 中应力腐蚀的实验结果。

(2) 断裂的机理

在与奥氏体不锈钢的应力腐蚀有关的局部腐蚀的进展的历程方面有以下观点: (1) 裂纹的尖端处保护膜破坏, 发生电化学反应; (2) 生成滑移阶梯, 该部分金属表面呈裸露状态; (3) 生成滑移阶梯同时, 在表面出现组成不同的化学活性区域; (4) 处于变形中的金属去极化能力大, 能很快地溶解。对这些已经叙述, 此处省略。

(3) 工业用水的应力腐蚀

河水中平均含有 20ppm 的 Cl⁻, 工业用水中几十至几百 ppm 的 Cl⁻ 含量是一般情

况。氯化物浓度尽管不大, 把工业水作为冷却水使用, 却常发生不锈钢的应力腐蚀。这

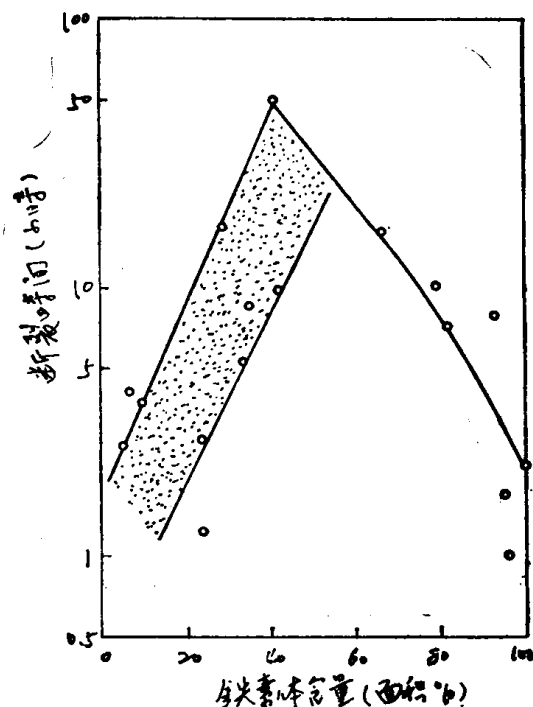


图 22 Cr 21~23%, Ni 1~10% 的复相钢抗应力腐蚀性能和铁素体含量的关系
沸腾的 42% MgCl₂ (154°C) 25 kg/mm²

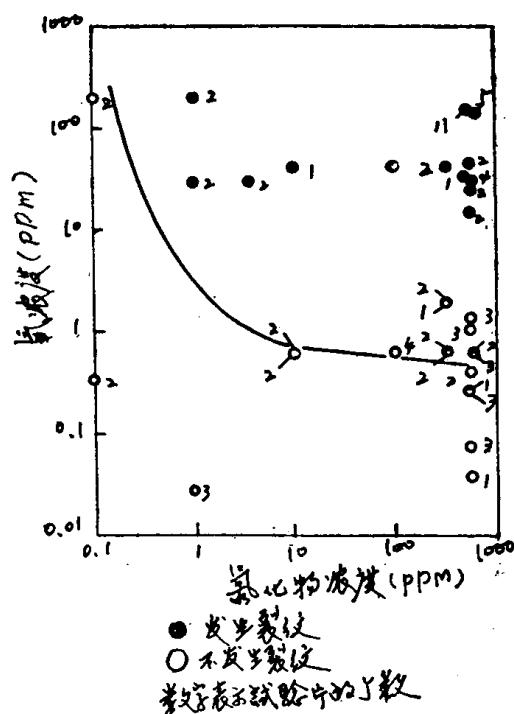


图 23 锅炉水的氯化物浓度及氧浓度对于同间断润湿锅炉的蒸汽相接触的 18-8 奥氏体不锈钢应力腐蚀的影响
(pH 10.6, PO₄³⁻ 50 ppm, 242~260 °C, 1~3 日的试验)

时首先发生孔蚀, 由于孔蚀处氯化物发生浓缩, 常以孔蚀为起点引起应力腐蚀裂纹。为使裂纹发生氧是必须的, 这大概是因为氧对于发生孔蚀是必要的。一般而言, 氯化物浓度越高, 温度越高也越容易发生应力腐蚀。对于裂纹发生的实例已将 Cl^- 浓度和温度整理成图予以报导(参照图 2)。我们应该注意到, 应力腐蚀约在 80°C 以上情况才发生。

锅炉蒸汽间断润湿的 18-8 不锈钢应力腐蚀与锅炉水中氯化物及氧的浓度之间关系如图 23 所示。

这些应力腐蚀裂纹通常是穿晶裂纹, 但是对于敏化处理的不锈钢首先发生晶间腐蚀, 有时晶间腐蚀再发展为应力腐蚀裂纹。这种情况不是真正的应力腐蚀裂纹, 而是裂纹沿晶界传播。

(4) 不锈钢的高温水应力腐蚀

沸水型原子反应堆使用奥氏体不锈钢, 发生过高温纯水引起裂纹的事故。这种情况温度相当高, 最大达数百度, 氯离子仅几 ppm 以下极微量存在也能引起裂纹。氧的浓度影响也很大, 0.1 ppm 以下几乎没有什么问题, 但氧达 1 ppm 时即使 Cl^- 在 1 ppm 以下也能引起裂纹。应力腐蚀在 100°C 以上就显著存在, 直至 250°C 附近应力腐蚀随温度增加而更加激烈, 氯离子浓度临界值也随着变小。

(5) 保温材料引起的应力腐蚀

有若干例报告指出, 由于不锈钢管外面用含有微量氯离子(一般 0.5%) 的氧化镁绝热材料包覆, 会引起应力腐蚀裂纹。一般保温材料周围密封不能完全防止雨水从外部浸入, 或者由其它原因引起管路的滴漏, 使氧化镁中的氯化物溶出, 并渗透到不锈钢表面, 由于在高温不锈钢表面反复蒸发, 氯化物被浓缩, 引起应力腐蚀裂纹发生。

(6) 氯化物以外的物质引起的奥氏体不锈钢的应力腐蚀

苛性钠的应力腐蚀, 需要相当高的温度

及 OH^- 离子的高浓度。图 24 表示发生应力腐蚀的条件。氧对于发生应力腐蚀不是必要条件。对加碱的锅炉水, 裂纹发生在蒸发引起碱被浓缩的水面上部位。依环境和钢组成不同, 穿晶和晶间裂纹都可以发生。

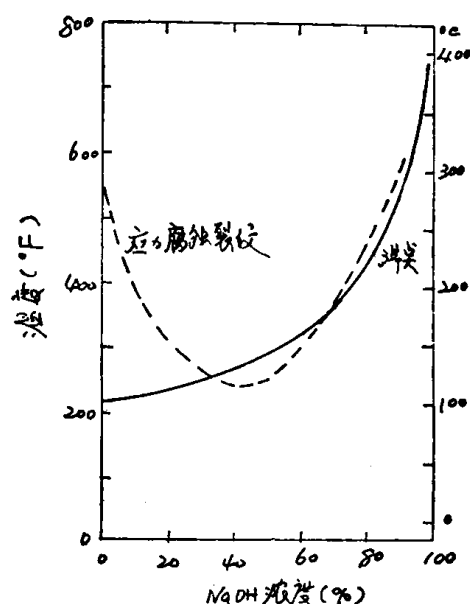


图 24 奥氏体不锈钢应力腐蚀和 NaOH 浓度、温度的关系

奥氏体不锈钢在硫化物环境中也存在应力腐蚀问题, 304、304L、316、316L、321、347 等类型不锈钢用于石油精制等装置上都存在应力腐蚀问题, 晶间、穿晶腐蚀裂纹情况都有。这种应力腐蚀是由于多硫代硫酸 ($\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, $n=2\sim5$) 引起的。换言之, 石油中的有机无机硫化物分解, 变为 H_2S , 在钢表面形成硫化铁, 检修时设备敞开, 与空气中水份接触, 变成多硫代硫酸, 形成发生应力腐蚀的条件。稳定化和固溶处理的不锈钢不容易发生这种应力腐蚀。

七、铁素体及马氏体不锈钢

这类不锈钢在氯化物中不容易发生应力腐蚀, 但硬度高的马氏体不锈钢在酸性溶液中具有应力腐蚀敏感性, 特别是硫化物、砷化物等存在时这种倾向更为显著。这种场合应