

金属的应力腐蚀断裂

(上)

徐 坚

上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

金属的应力腐蚀断裂

(上)

浙江化工学院 徐坚编著

上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

一九七七年六月

前 言

随着我国社会主义工业、国防等事业的不断发展，金属材料的使用条件越来越严酷。因此，金属的应力腐蚀问题也就日益突出。浙江化工学院防腐教研组徐坚同志根据国内外资料，试编了这本《金属的应力腐蚀断裂》。全书共七部分，分上、下两册出版。上册包括：绪论；碳钢、普低钢的应力腐蚀断裂；不锈钢的应力腐蚀断裂；钛及钛合金的应力腐蚀断裂。下册内容为：金属的氢脆；应力腐蚀断裂机理和应力腐蚀断裂试验方法三章。全书重点放在引起应力腐蚀断裂的影响因素分析，从中找出防止方法；本书另一重点为试验方法。以期引起有关部门对此问题的重视。机理问题仅作一概况介绍。

由于金属应力腐蚀问题较为复杂，涉及学科领域较广，本书又系初编，缺点和错误难免，诚恳希望广大工人、干部和科技工作者提出宝贵意见；并欢迎提供有关生产和科研资料，以便进一步修改，使本书更好地为三大革命斗争服务。

浙江化工学院防腐蚀专业学员为本书的誊清做了不少工作，在此一并表示感谢。

上海中业设计院石油化工设备设计室

一九七七年

目 录

绪 论	1
§ 1 金属应力腐蚀断裂研究历史概述	1
§ 2 金属应力腐蚀断裂的特征	2
§ 3 引起金属应力腐蚀断裂的环境	3
§ 4 金属应力腐蚀问题的系统分析	5
第一章 碳钢、普通低合金钢的应力腐蚀断裂	7
§ 1-1 钢的金属学及电化学	7
一、钢的金属学	7
二、钢的电化学	8
(一) 钢腐蚀的热力学问题——电位-pH图	9
(二) 钢腐蚀的动力学问题——极化曲线	10
§ 1-2 碳钢、普低钢具有应力腐蚀断裂敏感性的环境	11
一、液氨	11
(一) 液氨中的应力腐蚀断裂情况	11
(二) 液氨中的断裂形态学	13
(三) 液氨中应力腐蚀断裂的补焊及防止方法	13
二、碳酸盐	15
(一) 断裂的临界电位及断裂形态学	15
(二) 碳酸盐溶液应力腐蚀断裂的防止方法及破损容器的修理	16
三、硫化氢	19
(一) 硫化氢应力腐蚀断裂的影响因素	19
(二) 硫化氢应力腐蚀断裂的防止方法	24
四、氢氧化钠	26
(一) 碱脆的临界电位及其特征	27
(二) 氢氧化钠浓度和温度的影响	29
(三) 碱脆的防止方法	29
五、CO-CO ₂ -H ₂ O 系统	31
§ 1-3 碳钢、普低钢中应力腐蚀断裂的引发和扩展	32
第一章参考文献	33
第二章 不锈钢的应力腐蚀断裂	36
§ 2-1 铁-铬-镍合金的金属物理学	37
一、相图	37
(一) 平衡相图	37
(二) 实用相图	39

二、机械性能·····	43
§ 2-2 不锈钢化学·····	43
一、铁-铬-镍合金热力学——电位-pH 图·····	43
二、不锈钢电极过程动力学——极化曲线·····	45
三、结构学问题——不锈钢表面钝化膜·····	48
(一) 膜的成分和电化学因素·····	48
(二) 膜的破坏和力学因素·····	49
§ 2-3 氯化物环境中的应力腐蚀断裂·····	49
一、外因——环境因素·····	50
(一) 氯离子浓度·····	50
(二) 温度的影响·····	51
(三) 应力和预应变的影响·····	52
(四) pH 值的影响·····	55
(五) 可还原的氧化性离子影响·····	56
(六) 金属阳离子的影响·····	56
(七) 介质相的影响·····	58
二、内因——冶金因素·····	59
(一) 化学成分——合金因素的影响·····	59
(二) 金相因素·····	70
(三) 表面处理的影响·····	73
§ 2-4 非氯化物环境中的应力腐蚀断裂·····	75
一、碱溶液·····	75
(一) 外因——环境因素的影响·····	75
(二) 内因——冶金因素的影响·····	77
二、其余卤素环境·····	78
三、水-氧·····	78
四、硝酸- Cr^{+6} ·····	79
§ 2-5 不锈钢应力腐蚀断裂的引发与扩展·····	79
§ 2-6 耐应力腐蚀断裂不锈钢的发展现状·····	81
(一) 加入 2~5% Si, 提高不锈钢的应力腐蚀断裂抗力·····	81
(二) 采用复相组织的不锈钢·····	82
(三) 高镍奥氏体不锈钢·····	82
(四) 高铬铁素体不锈钢·····	82
§ 2-7 不锈钢应力腐蚀断裂解决方法·····	82
一、钢种的选择·····	82
二、结构上的改良·····	82
三、热处理·····	82
四、用机械方法消除残余应力·····	83
五、电化学保护方法·····	83

第二章参考文献	84
第三章 钛及其合金的应力腐蚀断裂	87
§ 3-1 钛合金的金属学	87
一、钛的同素异构转变	87
二、相变	87
(一) 合金状态图	87
(二) 相变	88
三、显微组织和机械性能	92
(一) $(\alpha + \beta)$ 合金的热处理	94
(二) $(\beta + \alpha)$ 合金的热处理	95
(三) α -相合金热处理	95
(四) β -相合金热处理	95
(五) 分级冷却(SC)	96
§ 3-2 钛的电化学	97
一、钛合金热力学	98
二、钛合金电极过程动力学	99
(一) 稳恒状态(稳态)	99
(二) 新鲜表面	99
三、在实际介质中的反应	100
(一) 与有机溶液反应	100
(二) 与熔盐的反应	100
(三) 与 N_2O_4 的反应	100
§ 3-3 钛及其合金的变形模型和断裂	101
一、钛及其合金的变形模型	101
(一) α 相的变形	101
(二) 马氏体组织的变形	101
(三) 亚稳定 β 相变形	102
(四) 其他组织的变形	102
二、断裂	102
(一) 断面形态学	103
(二) 断裂的引发	104
(三) 断裂的扩展	105
(四) 断裂的分枝	105
§ 3-4 应力腐蚀断裂资料陈述	106
一、力学因素	107
(一) 应力集中	107
(二) 厚度的影响	108
(三) 试样的方向性	108
(四) 应变速率的影响	110

(五) 加预载的影响	110
二、环境因素	111
(一) 液相溶液中的应力腐蚀断裂	111
(二) 有机溶液中的应力腐蚀断裂	118
(三) 热盐中的应力腐蚀断裂	126
(四) N_2O_4 中的应力腐蚀断裂	127
(五) 红烟硝酸 (RFNA) 中的应力腐蚀断裂	128
(六) 熔盐中的应力腐蚀断裂	129
(七) 气态环境中的应力腐蚀断裂	130
三、金属学因素	132
(一) α -相合金	132
(二) 工业 ($\alpha + \beta$) 相合金——Ti-8Al-1Mo-1V	134
(三) 其他 ($\alpha + \beta$) 相合金	135
(四) β -相和 ($\beta + \alpha$) 相合金	136
(五) 其他环境中的金属学影响	140
§ 3-5 两点实际考虑	140
一、设计考虑	140
(一) 残余应力	140
(二) 断裂成核	141
二、钛合金中应力腐蚀断裂的防止	142
(一) 液相溶液中	142
(二) 甲醇溶液中	142
第三章参考文献	143

绪 论

§ 1 金属应力腐蚀断裂研究历史概述

应力腐蚀断裂是由于应力和腐蚀环境联合作用下所引起的腐蚀断裂过程。通常情况下,在腐蚀环境中,金属受力后会加速腐蚀的进行。最简单的情况是此两因素的迭加。但是,这里所指的应力腐蚀断裂是一种更为复杂的现象:在某一特定腐蚀环境中,材料不受应力时,腐蚀甚微;而当受一定应力(外加的或残余的)后,此应力可大大低于材料的比例极限,经过一定时间,甚至是延性很好的金属在腐蚀并不严重的情况下,发生了脆性断裂。这种破坏往往没有明显的预兆,造成十分严重的后果。

现代工业、国防和空间技术的发展,对金属材料提出越来越高的要求。应力腐蚀断裂的研究和解决也日益显示出其重要性。纵观发展历程,人们清晰地看到,对应力腐蚀断裂的研究是由于生产斗争的需要。在实践的基础上,由片面、表象、外部的东西,逐步向较全面、本质、内在联系,由浅入深地发展着。

早在十九世纪后半叶,冷拉黄铜弹壳,以及由于电力工业发展大量应用了黄铜冷凝汽管。这些都产生了断裂,其裂纹分布很象干燥木材所出现的裂纹情况。这就是最早发现的应力腐蚀断裂现象。

1886年发现了在 FeCl_3 溶液中,含银和铜的冷拉合金丝具有应力腐蚀断裂敏感性。这使人们认识到,应力腐蚀断裂并不是黄铜所独有的。其后又发现黄铜在酸化硝酸亚汞、氨等介质中的应力腐蚀断裂敏感性。同一时期,观察到在碱溶液中锅炉钢发生断裂的“碱脆”。随着航空工业和其它工业对钢强度要求的提高,二十世纪的最初20年中报导了铝合金和高强度钢的应力腐蚀断裂;此后,石油、化工工业的迅速发展,使用了大量的不锈钢。1930年就报导了奥氏体不锈钢和镁合金的应力腐蚀断裂事例;特别是五十年代后,宇航和原子能工业的发展又分别于1950~1960年间报导了钛合金的应力腐蚀断裂,1970年报导了锆合金的应力腐蚀断裂。

在发展过程中,曾发生许多重大的事故。如二次世界大战后,美国近2千艘全焊接《自由轮》焊接平板发生了断裂,其中19起全船断毁;1944年10月20日美国俄亥俄州煤气公司天然气贮罐破坏,造成死亡128人,损失达680万美元;1950年美国北极星导弹固体燃料发动机机壳,在实验性发射时发生爆炸,破坏时应力不到材料(D6AC高强度钢, $\sigma_{0.2} = 140 \text{ kg/mm}^2$) $\sigma_{0.2}$ 的一半;1964年Bell航空公司,在对作为火箭和导弹燃料的 N_2O_4 的钛合金(Ti-6Al-4V)压力容器,进行保护性试验时,产生了意外的破坏。除了高强度钢外,低、中强度钢也发生了不少应力腐蚀断裂事故。如五十年代期间,美国电站设备就发生了五起断裂事故;1959~1969年期间仅日本神奈川县144台液化石油气储罐有45台产生裂缝,剩下99台无裂纹罐有35台未打开检查,打开检查的有40%发现裂纹;此外,英国的慧星式客机、美国F-111战斗机坠毁和美国Point Pleasant桥断裂等都是国际上著名的重大断裂事故。

人们从这些断裂事故中受到震惊,开始认识到应力腐蚀断裂问题的严重性。各国先后成立专门机构,集中力量研究这些问题。并在1965、1969、1973年召开的三次国际断裂会议和多次国际性腐蚀会议上占有重要位置。

应力腐蚀断裂是个极为复杂的问题。对此已进行了三十多年的研究,特别是近十多年来,发展更为迅速。但是,五十年代以前,由于当时金属学水平的限制,应力腐蚀只是作为一种加速试验方法,研究工作也局限于与金属成分,组织结构间的关系。五十年代中期以后,电化学工作者广泛应用了恒电位法研究应力腐蚀问题;金属物理工作者着重利用电子金相技术和晶体缺陷理论研究形变断裂过程,试图寻找更微观的组织结构参量与应力腐蚀断裂敏感性的关系。六十年代中期以来,断裂力学开始引入研究应力腐蚀断裂问题,使裂纹尖端的力学因素更加明确。由于应力腐蚀断裂是在电化学腐蚀和应力下金属材料的特殊断裂过程,这三方面工作的结合,三个学科的交错,将会有有一个更为全面、深入和统一的认识。

§ 2 金属应力腐蚀断裂的特征

大多数应力腐蚀断裂具有如下共同特征:

一、一般认为纯金属不会产生应力腐蚀,但是曾有报导,纯度达99.999%的铜和在75℃、5% NH_4NO_3 中纯度高达99.996%的铁产生了应力腐蚀断裂。这就否定了此说法。因此,若说合金比纯金属更易产生应力腐蚀是恰当的。合金对应力腐蚀断裂的敏感性取决于合金的成分和组织结构(包括晶粒大小、形态、相结构、各类缺陷、加工状态等)。

二、拉应力是必要条件。此拉应力可以是由于冷加工、焊接或机械束缚等残余的,也可以是使用条件下外加的,甚至是由于吸附了某些腐蚀产物后所产生的(如氢脆)。但必须是拉应力。

在大多数系统中,存在一个阈应力或阈应力强度,低于它即不产生应力腐蚀断裂。对是否存在一个阈应力强度值尚有不同看法。但确实在许多系统中,明显地表现出来。

三、腐蚀环境是特定的。只有在某些合金和腐蚀环境的配合下,才会产生应力腐蚀断裂。例如,锅炉钢在碱溶液中的“碱脆”、低碳钢在硝酸盐溶液中的“硝脆”、奥氏体不锈钢在含氯离子溶液中的“氯脆”和黄铜的“季裂”等。这种特定的腐蚀剂并不一定要大量存在。例如,氨在鼻子还闻不出的情况下,可引起黄铜的“季裂”; N_2O_4 中含有痕量 O_2 时,会使钛合金产生应力腐蚀断裂;引起奥氏体不锈钢应力腐蚀的整体氯化物浓度只要百万分之几。当然局部位置上产生了浓集作用,使它与整体溶液的浓度差别甚大。如裂纹的尖端、中部和整体浓度就不同。

应力腐蚀断裂还发生在一定的电位范围内。一般是发生在钝化——活化的过渡区电位范围,也即在钝化膜不稳定的电位范围内。阳极极化加速应力腐蚀断裂。相反,阴极极化可降低甚至完全抑制应力腐蚀断裂。但是,当合金发生氢脆时,由于阴极极化促使氢的析出,反而加速了氢脆。

四、在纯机械断裂时,具有很高塑性的材料产生应力腐蚀断裂时,宏观上是脆性的。但是,在断裂面微观尺度上仍可观察到明显的塑性流变痕迹。裂纹与外加拉应力方向相垂直。

应力腐蚀破坏的金相模型上与纯力学平面应变(脆性破坏)又有区别。应力腐蚀断裂断面周围有裂纹分枝存在。在断裂图象上,可观察到海滩条纹、羽毛状、撕裂岭、扇子形和冰糖状

等等特征。断裂的途径既可以沿晶界也可穿晶，由具体金属-环境系统而定。碳钢、铜合金、镍基合金、铝合金多半是晶间型断裂；奥氏体不锈钢、镁合金是穿晶型断裂；钛合金则两种断裂型均存在。同一种合金，在环境条件改变后，断裂图象也可变更。如 Cu-Zn 合金，pH 值从 7 变为 11 时，断裂图象也从晶间型变为穿晶型。穿晶断裂沿一定的结晶面，晶间型断裂与晶界上沉淀相及合金成分变化有关。

五、应力腐蚀断裂可分为裂纹的引发与扩展两个过程。总的断裂时间取决于具体环境和应力的 大小，短的几分钟，长的可达几年。一般，应力腐蚀断裂传播速度比点蚀等局部腐蚀速度快得多。如钢在海水中应力腐蚀断裂速度为点蚀速度的 10^6 倍。另一方面，应力腐蚀的传播速度又比纯机械快速脆断慢得多。后者几乎比应力腐蚀断裂快 10^{10} 倍。低碳钢、不锈钢和铝合金为 1 mm/h 左右；钛合金、高强度钢为 10 mm/h 左右。

§ 3 引起金属应力腐蚀断裂的环境

随着现代工业技术的不断发展，越来越多地揭示出引起金属材料产生应力腐蚀的介质。各种常用材料较常遇到的应力腐蚀环境如表 1 所示。

表 1 易于产生应力腐蚀断裂的金属材料和介质的组合

合 金	介 质	合 金	介 质
铜 合 金	NH ₃ 蒸汽或 NH ₃ 水溶液 NH ₃ +CO ₂ 水 水蒸汽 AgNO ₃ 湿 H ₂ S 水银 FeCl ₃ 含氮的有机化合物 柠檬酸 石炭	碳 钢 和 普 低 钢	苛性碱溶液 氨溶液 硝酸盐水溶液 含 H ₂ S 水溶液 含 HCN 水溶液 湿的 CO-CO ₂ -空气 碳酸盐和重碳酸盐溶液 NH ₄ Cl 水溶液 海水 海洋大气和工业大气 NaOH+Na ₂ SiO ₃ 水溶液 HCN+SnCl ₂ +AsCl ₃ +CHCl ₃ 水溶液 CH ₃ COOH 水溶液 CaCl ₂ 水溶液 熔融 Zn, Li 或 Na-Pb 合金 FeCl ₃ 水溶液 NH ₄ CNS 水溶液 NH ₄ CO ₃ 混合酸(H ₂ SO ₄ -HNO ₃) 水溶液
Au-Cu-Ag Ag-Pt	FeCl ₃ 水溶液 FeCl ₃ 水溶液		熔融苛性碱 260~427℃浓 NaOH 水溶液 260~427℃浓缩锅炉水 HF 酸 硅氢氟酸 含氧及痕量铅的高温水
铝 合 金	湿空气 NaCl+H ₂ O ₂ 水溶液 NaCl 水溶液 海水 工业大气 CaCl ₂ +NH ₄ Cl 水溶液 水银		
镁 合 金	Na ₂ SO ₄ 氟化物 水 氯化物+K ₂ CrO ₄ 水溶液 热带工业和海洋大气	镍 基 合 金	

(续表)

合 金	介 质	合 金	介 质
镍 基 合 金	液态铅 水蒸汽+SO ₂ 浓 Na ₂ S 水溶液	钛 及 钛 合 金	红烟硝酸 N ₂ O ₄ (含O ₂ , 不含NO, 24~74℃) Cd(>327℃) 汞(室温) 银板(466℃) AgCl(371~482℃) Ag-5Al-2.5Mn(343℃) 湿 Cl ₂ (288℃, 346℃, 427℃) Br ₂ 蒸汽, F ₂ 蒸汽(-196℃) HCl(10%, 35℃) H ₂ SO ₄ (7~60%) 氯化物盐(288~427℃) 甲醇 甲基氯仿(482℃) 乙醇 乙二醇 三氯乙烯(室温, 46℃, 66℃) 三氟氯乙烯(PCA, 63℃) 氯化二苯基(316~482℃) 海水 CCl ₄ H ₂ 甲醇蒸汽 甲基肼(19~40℃)
Cr-Ni 奥氏体不锈钢	氯化物水溶液 海水, 热海水 海洋大气 高温水, 高温纯水 河水 湿润空气(湿度90%) 热 NaCl NaCl+H ₂ O ₂ 水溶液 H ₂ S 水溶液 NaOH+硫化物水溶液 H ₂ SO ₄ +CuSO ₄ 水溶液 Na ₂ CO ₃ +0.1% NaCl 浓缩锅炉水 H ₂ SO ₄ +氯化物水溶液 260℃ H ₂ SO ₄ 热浓碱 过氯酸钠 水蒸汽(260℃) 严重污染的工业大气 湿的氯化镁绝缘物 粗苏打和硫化纸浆 明矾水溶液 25~50% CaCl ₂ 溶液 酸式亚硫酸盐 硫胺饱和溶液 二氯乙烷, 湿氯乙烷 粗 NaHCO ₃ +NH ₃ +NaCl 水溶液 邻二氯苯 体液(汗和血清) 甲基三聚氰胺 联苯和二苯醚 氯乙醇+H ₂ O 聚连多硫酸 H ₂ S _n O ₆ (n=2~5),		海水 海洋大气 工业大气 高温高压水, 高温水 水蒸汽 MgCl ₂ 水溶液 NaCl 水溶液 NaCl+H ₂ O ₂ 水溶液 NaOH 水溶液 NH ₃ 水溶液 硝酸盐 硫酸-硝酸水溶液 硫酸 硝酸 H ₂ S 水溶液 高温碱 (NH ₄)H ₂ PO ₄ 水溶液 Na ₂ HPO ₄ 水溶液
马氏体不锈钢	氯化物 海水 工业大气 酸性硫化物	锆 及 锆 合 金	甲醇 甲醇+HCl 含 Br ₂ , I ₂ , NaCl 的甲醇溶液 含 H ₂ SO ₄ , HCOOH 的甲醇溶液
镍	熔融NaOH HCN+不纯物 硫磺(>260℃) 水蒸汽(>427℃)		

(续表)

合 金	介 质	合 金	介 质
锆 及 锆 合 金	乙醇+HCl 氟利昂 11 CCl ₄ 碘化物乙醇溶液 硝化苯 CS ₂ 氯化物水溶液 (0.01~5% NaCl, FeCl ₃ , CuCl ₂ , LiCl) 热盐 (NaCl, 300~350℃) LiCl+KCl (300~350℃)	锆 及 锆 合 金	KNO ₃ +NaNO ₃ +KI (300℃) KNO ₃ +NaNO ₃ +KCl (KBr) (300℃) 卤素及卤素蒸汽 Hg Cs
		Pb	Pb(CH ₃ COO) ₂ +HNO ₃ 水溶液 空 气 土壤中

§ 4 金属应力腐蚀问题的系统分析

从金属物理学、电化学和金属力学等方面已取得的成就, 来对金属应力腐蚀问题进行系统分析, 如图 1 所示。这可分为上、下、中、右四个部分来说明:

图的右方表示出有关晶界现象: 晶界沉淀, 晶界贫乏区和晶界吸附。这个图象对分析晶间型断裂有用。

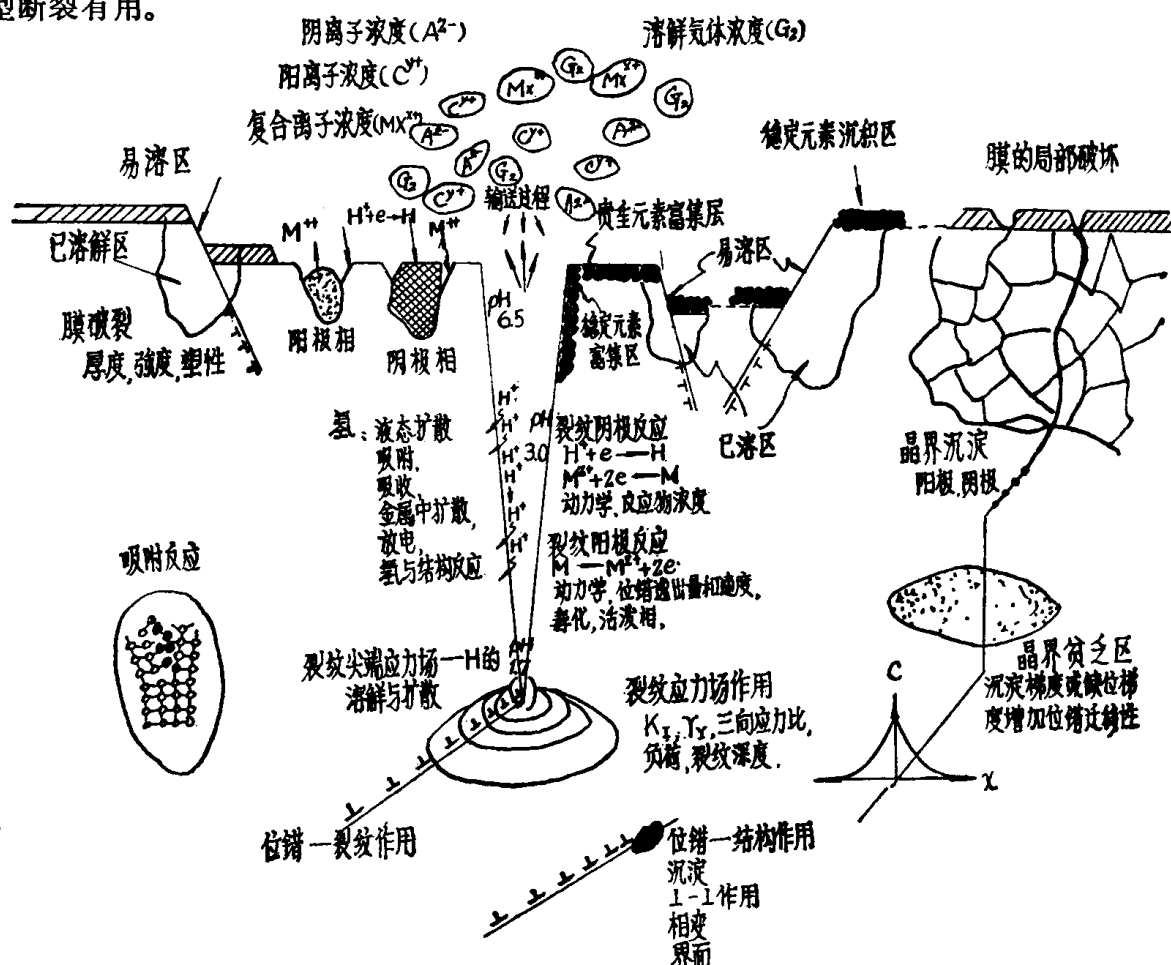


图 1 应力腐蚀的系统分析。

图的中部表示出裂纹尖端的应力强度、塑性区、相变、吸附反应和位错-裂纹的交互作用以及裂纹内部的电化学反应，pH 值分布和输运过程。

图的上部表示出金属表面的电化学反应和腐蚀产物，以及钝化膜的破裂、修缮和成分的变化。

图的下部还表示出在应力的作用下，位错与其它结构的相互作用。粗略看来，图象甚为复杂。但是实际上，对某一具体问题，起主要作用的只是其中一、二个因素（如沿晶间断裂或穿晶断裂、点蚀和裂纹向纵深发展等）。因此，问题即可大大简化。

第一章 碳钢、普通低合金钢的应力腐蚀断裂

碳钢和普通低合金钢(以下简称普低钢)是应用最广的金属材料。在毛主席无产阶级革命路线的指引下,我国冶金战线的广大革命职工遵循毛主席“独立自主”、“自力更生”的教导,在有关部门的共同努力下,用较短的时间研究、试制和生产了结合我国资源情况的普低钢。这些普低钢已成功地应用于石油、化工等方面。

碳钢和普低钢在很多特殊环境中都具有应力腐蚀断裂敏感性。此问题已经引起各方面的密切注意^[1,2,3]。

§ 1-1 钢的金属学及电化学

一、钢的金属学^[4]

钢是一种铁碳合金,且通常指含碳量在 2.06% 以下的铁碳合金。

铁是一种同素异型元素,在 910℃ 以下是以体心立方晶体结构的 α 相存在,其 $a=b=c=2.8611\text{ kX}(20^\circ\text{C})$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; 在 910~1390℃ 之间是以面心立方晶体结构的 γ 相存在,其 $a=b=c=3.6468\text{ kX}(916^\circ\text{C})$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; 在 1390℃ 以上到熔点(1534℃)间又以体心立方晶体结构的 δ 相存在,此时 $a=2.932\text{ kX}(1390^\circ\text{C})$ 。

图 1-1 是铁和碳的二元系平衡相图。它是研究钢的组织、性能及加工的基础。它反映了在平衡条件下,不同的铁碳合金的成分、温度与金相组织之间的关系,并表示出合金相的组成,相对数量和相变温度等。

严格说,铁碳二元合金平衡相图是铁和石墨的平衡相图。但实际上应用的仅是其含碳量在 5% 以下的富铁部分,而且是铁与中间化合物 Fe_3C 的一种亚稳定状态平衡相图。

铁碳平衡图中有两个基本组元:纯铁与渗碳体。出现的基本相有:液溶体、 δ 铁、 γ 铁(奥氏体)、 α 铁(铁素体)与渗碳体等五个相,此外还有珠光体(铁素体与渗碳体的混

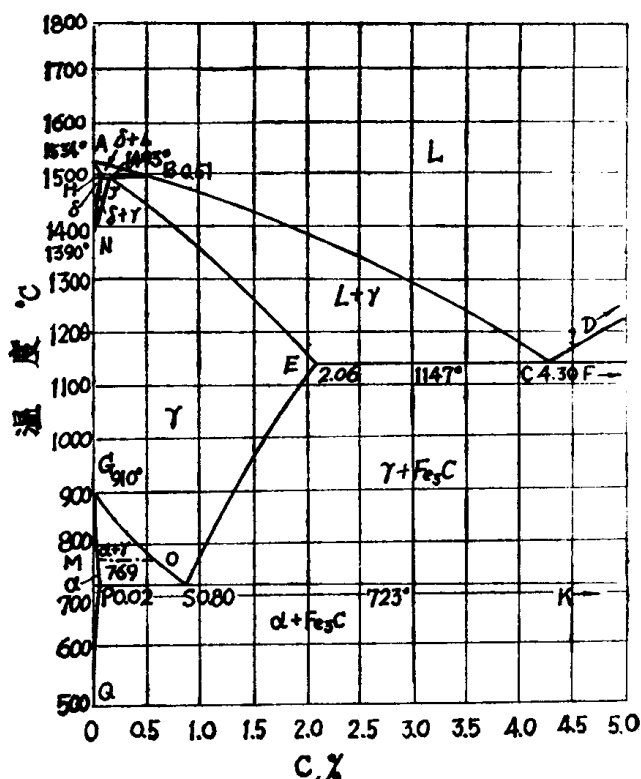


图 1-1 铁碳系平衡相图。

合物)、莱氏体(奥氏体与渗碳体的混合物)以及石墨等。

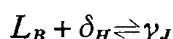
铁碳平衡图中的特性点均采用固定的符号表示;各特性点的参数如表 1-1 所示^[4]。由于实验条件不同和测试技术的不断提高,各点位置及数据在不同资料上略有出入。

表 1-1 铁碳平衡图中的特性点

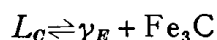
点的符号	温度 (°C)	碳含量 (%)	说 明
A	1534	0	纯铁熔化点
B	1493	0.51	包晶反应时液态合金的浓度
C	1147	4.3	共晶点 $L_C \rightleftharpoons \gamma_E + Fe_3C$
D	~1600	6.67	渗碳体熔化点
E	1147	2.06	碳在 γ -Fe 中的最大溶解度
F	1147	6.67	渗碳体
G	910	0	α -Fe $\rightleftharpoons$ γ -Fe 同素异型转变点(A_3)
H	1493	0.10	碳在 δ -Fe 中的最大溶解度
J	1493	0.16	包晶点 $L_B + \delta_H \rightleftharpoons \gamma_J$
K	723	6.67	渗碳体
M	769	0	A_2 点(磁性转变点)
N	1390	0	γ -Fe $\rightleftharpoons$ δ -Fe 同素异型转变点(A_4)
O	769	~0.5	磁性转变点
P	723	0.02	碳在 α -Fe 中的最大溶解度
S	723	0.8	共析点 $\gamma_S \rightleftharpoons \alpha_P + Fe_3C$
Q	600	0.008	碳在 α -Fe 中的溶解度

铁碳平衡图中共有 15 条特性线。其中: $ABCD$ 线为液相线。 $AHJECF$ 线为固相线。 ES 线是碳在奥氏体中的溶解度曲线,当合金中碳含量超过此线时,会从奥氏体中析出渗碳体。与此类似, PQ 线是碳在铁素体中的溶解度曲线,当合金中碳含量超过此线时,从铁素体中也会析出渗碳体来。 GOS 线是冷却时奥氏体转变为铁素体的开始线,也是加热时铁素体转变为奥氏体的终了线。图中的 4 条水平线为:

HJB 线是包晶线,这条线上将发生下述包晶反应转变:

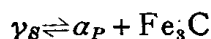


ECF 线是共晶线,这条线上将发生下述共晶反应转变:



共晶转变后所得共晶体($\gamma_E + Fe_3C$)称为莱氏体。

PSK 线称为共析线,在这条线上将发生共析转变,即由一个固溶体分解或同时析出两个固态相的过程:



上述共析转变后所得共析体($\alpha_P + Fe_3C$),统称珠光体。

第四条水平线(MO 线)称为磁性转变线,当加热温度达 MO 线以上时,铁素体呈现顺磁性,铁磁性消失;在这温度以下则出现铁磁性。

二、钢的电化学

铁碳合金中,铁素体、渗碳体和石墨是三个基本相。它们在电解质溶液中的电极电位各不相同。在充气的中性溶液中,铁素体的稳定电位等于 -0.44 伏,石墨的稳定电位为 $+0.37$

伏, 渗碳体介于两者之间。所以, 在电解质溶液中, 碳钢中的渗碳体将起微阴极的作用, 与铁素体(阳极)形成微电池。加速了铁素体的腐蚀。

(一) 钢腐蚀的热力学问题——电位-pH 图

金属的腐蚀与过程的电位(E)及溶液的 pH 有关。钢中含有少量碳, 通过对铁的电位-pH 图的分析, 可对碳钢的腐蚀行为窥其梗概。

图 1-2 为铁的电位-pH 图^[5]。

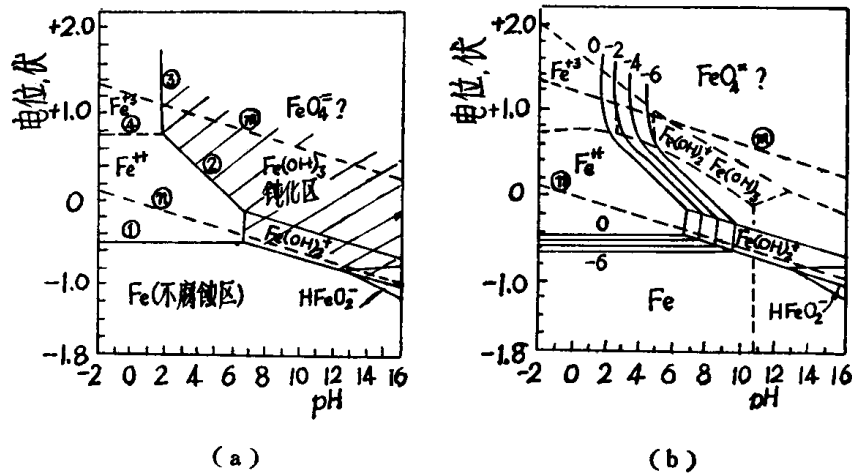
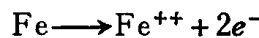


图 1-2 Fe 的 E -pH 图。

图 1-2a 中①线表示下列反应:



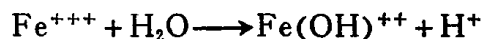
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [a_{\text{Fe}^{++}}]$$

在 25℃ 时,

$$E = E^{\circ} + 0.0295 \log [a_{\text{Fe}^{++}}] = -0.44 + 0.0295 \log [a_{\text{Fe}^{++}}]$$

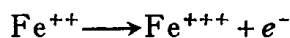
它是与 pH 无关的水平线, 当 $a_{\text{Fe}^{++}}$ 从 0 变到 -6 时, 它向下平移(图 1-2b)。这说明①线以下不产生腐蚀。

垂直线③代表 Fe^{+++} 的水解:



它随 pH 值而改变。

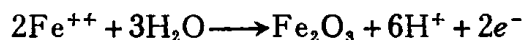
水平线④表示下述反应的电位:



$$E = 0.771 + 0.591 \log \left[\frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} \right]$$

图中为 $a_{\text{Fe}^{+++}} = a_{\text{Fe}^{++}} = 1$ 的情况。

斜线②表示如下反应:



它与电位和 pH 均有关, 故为斜线。图中只表示出 $a_{\text{Fe}^{++}} = 1$ 的情况。

电位-pH 图将金属的腐蚀行为分为腐蚀、钝化和不腐蚀三个区域。

(二) 钢腐蚀的动力学问题——极化曲线

应力腐蚀断裂一般发生在钝化膜不稳定的电位区，即过钝化区和钝化过渡区中。

各种电解质溶液中，碳钢的极化曲线分别如图 1-3^[6]、图 1-4^[7]和图 1-5^[7]所示。从各图中得出各电解质溶液中，产生应力腐蚀断裂的电位范围分别为：

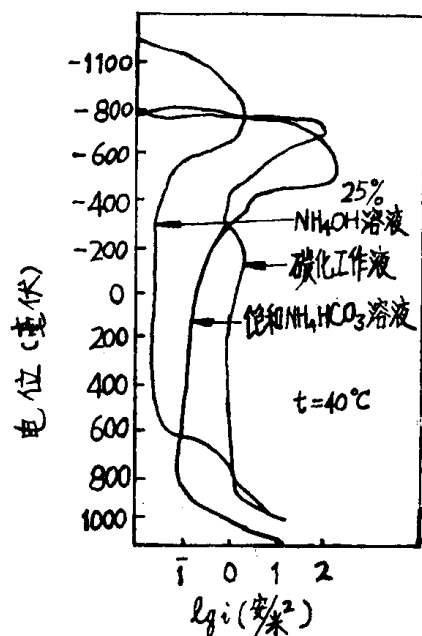


图 1-3 碳钢在 NH_4OH 、 NH_4HCO_3 和碳化液中的阳极极化曲线^[6]。

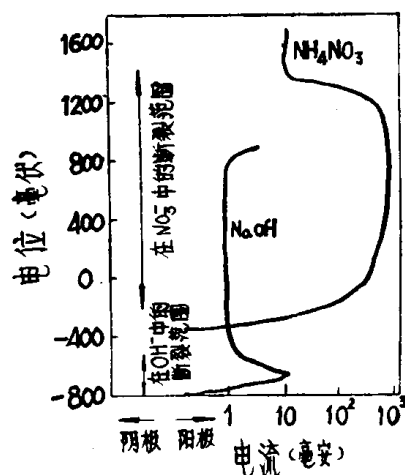


图 1-4 低碳钢在 8N NaOH 及 4N NH_4NO_3 中阳极极化曲线和应力腐蚀断裂的电位范围^[7]。

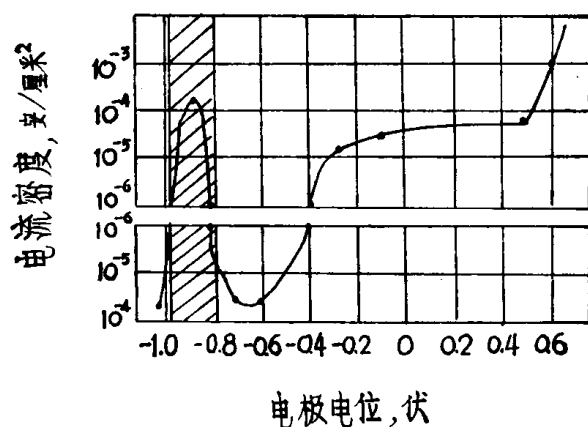


图 1-5 低碳钢在 80℃, 35% NaOH 溶液中阳极极化曲线（影线区为产生应力腐蚀断裂电位范围）^[7]。

环境	介质	碳化工作液	饱和 NH_4HCO_3	25% NH_4OH	35% NaOH	8N NaOH	4N NH_4NO_3
	温度(℃)	40	40	40	80	—	—
断裂电位范围(mV)		-600 ~ -800	-400 ~ -800	-500 ~ -1200	-800 ~ -980	-400 ~ -800	+1400 ~ -200