

金屬的应力腐蝕断裂

(下)

徐 坚

化工部设备设计技术中心站

目 录

第四章 应力腐蚀断裂的机理

§ 4—1 从环境因素方面的解释	1
一、电化学理论	1
(一) Dix的电化学理论	1
(二) Hoar的电化学和“机械化学效应”理论	1
(三) 闭塞电池腐蚀理论	4
二、应力吸附理论	6
三、保护膜破坏理论	7
四、腐蚀产物的楔入效果理论	9
§ 4—2 从金属物理因素方面的解释	10
一、位错理论	10
二、析出理论	12
三、滑移阶梯理论	13
四、隧洞腐蚀理论	13
§ 4—3 应力腐蚀的氢脆理论	14
一、氢的产生	15
二、钢中氢的分布	15
三、氢和金属产生的相变	16
四、氢致裂纹的引发与扩巨	18
第四章参考文献	19

第五章 应力腐蚀试验方法

§ 5—1 材料应力腐蚀断裂的判定	23
一、晶间腐蚀断裂和晶间型应力腐蚀断裂的鉴别	24
二、机械断裂和应力腐蚀断裂的鉴别	24
三、应力腐蚀断裂判据	24
(一) 延性判据	24
(二) 强度判据	25

§ 5—2 恒应变试验法	25
一、弯曲梁试验法	25
(一) 实验装置	25
(二) 试样	27
(三) 应力计标	27
(四) 讨论	30
二、U形弯曲试验	31
(一) 试样	31
(二) 应力和应变分析	32
(三) 试样的加载方法	33
(四) 实验操作及注意点	34
(五) 实验结果报告	34
三、C形环试验	34
(一) 试样	35
(二) 应力分析和计标	35
(三) 浸渍方法和检验	37
(四) 结果报告	38
四、几种专用性质的恒应变试验法	38
(一) O形扩张环试验法	38
(二) 调音叉试样	39
(三) 焊接的弯曲梁试样的组合件	40
§ 5—3 恒载荷试验法	41
一、试样	41
二、加载方法	42
(一) 砝码加载	42
(二) 管状试样内压加载	43
三、恒载荷拉伸应力腐蚀抗力判据	44
(一) 测定产生应力腐蚀的临界应力(σ_{th})值	44
(二) 在一定应力下的到达断裂时间	44
§ 5—4 恒应变速率试验法	45
一、恒应变速率的定义	46
二、应变速率对材料应力腐蚀性能的影响	47
(一) 应变速率对断口收缩率的影响	47
(二) 应变速率对断裂时应力(σ_{max})的影响	48
(三) 应变速率对应力腐蚀破坏断口(Ac)的影响	48
(四) 应变速率对试验的加速作用	49
(五) 应变速率对应力腐蚀断裂机理的影响	49
三、评价恒应变速率试验结果的断裂判据	50

四、恒应变速率试验装置	52
五、实验程序	54
§ 5—5 应力腐蚀试验的电化学方法	54
一、Hoar 的电极电位测舅法	55
(一) 用测舅电极电位方法来监察断裂过程	55
(二) 用改变电位方法来控制应力腐蚀断裂	56
二、静止电位法	57
(一) 基本原理	57
(二) 实验装置	58
(三) 试验方法	58
(四) 各种试验条件的讨论	59
三、分离断裂阳极法	61
(一) 原理	61
(二) 测舅方法	61
(三) 临界电位概念及其测定方法	63
(四) 讨论	64
四、动电位极化曲线法	64
(一) 原理	64
(二) 测舅方法	65
(三) 应用实例及讨论	66
§ 5—6 断裂力学方法在应力腐蚀研究中的应用	68
一、应力腐蚀界限因子 K_{ISCC} 的测定	68
(一) 试样	68
(二) 试样 K_I 值的计标	70
(三) 试验程序	71
(四) 讨论	71
二、COD 方法在应力腐蚀中的应用	73
(一) 测 COD 值的试样	73
(二) 试验程序	75
(三) 关于裂纹开裂点 V_c 的确定	75
三、应力腐蚀中 J_{ISCC} 的测定	76
(一) 三点弯曲多试样法	76
(二) 悬臂弯曲法	78
(三) 单试样解析法	79
(四) 讨论	80
四、双悬臂梁 (DCB) 试样在应力腐蚀中的应用	82
(一) DCB 试样及 K_{ISCC} 值的计标	82
(二) 实验方法	84

§ 5—7 应力腐蚀试验的预裂纹试样	85
一、随裂纹扩展应力强度增加的试样	85
(一) 特殊拉伸试样的形状和 K_I 值的校准	85
(二) 特殊弯曲试样的形状和 K_I 值的校准	89
(三) 裂纹线弯曲试样	90
二、随裂纹扩展应力强度减小的试样	91
(一) 恒挠度裂纹线弯曲的(W—a)控制试样	91
(二) 恒载荷裂纹线拉伸中心裂纹平板试样形状和 K_I 校准式	92
三、随裂纹扩展应力强度维持不变试样	92
(一) 渐变细缺口裂纹平板(W—a)控制试样	92
(二) 双扭转加载试样形状和 K_I 校准图	93
§ 5—8 试样的设计	96
一、试样的截取和方位的标记	96
(一) 试样的截取	96
(二) 试样方位的标记方法	69
二、试样的表面制备	97
三、封样技术	97
(一) 阳极氧化处理法	98
(二) 溶液钝化法	98
§ 5—9 腐蚀的环境加速	99
一、温度	99
二、浓度	99
三、pH 值	100
四、氧	100
五、常用的应力腐蚀加速环境	100
第五章参考文献	102

第六章 金属的氢脆

§ 6—1 金属氢脆的分类及其特征	109
一、氢脆的分类	109
二、氢脆的一般特征	110
(一) 延迟破坏	110
(二) 氢浓度的影响	111
(三) 材料强度的影响	112
(四) 温度的影响	112

(五) 应变速率的影响	113
§ 6—2 钢中的氢	113
一、Fe—H系平衡状态图	113
(一) 氢溶解的 Sievert 法则	114
(二) 氢的透过和扩散	115
二、金属中氢的存在状态	116
(一) 氢在钢铁中的存在状态	116
(二) 氢在钛中的存在状态	117
§ 6—3 金属材料的氢脆及其防止方法	118
一、普通钢的氢诱发断裂	118
(一) 氢诱发断裂的特征	118
(二) 引起氢诱发断裂的环境	118
(三) 氢诱发断裂的机理	119
(四) 氢诱发断裂的防止方法	120
二、高强度钢氢脆的防止方法	122
(一) 选用适当的钢材	122
(二) 酸洗时的注意事项	122
(三) 电镀时的注意事项	123
(四) 加入氢吸收抑制剂	123
(五) 焊接产生氢脆的防止方法	124
(六) 氢气中加氧阻止裂纹扩大	125
(七) 电化学保护	125
(八) 控制相对湿度	125
三、工业钛合金的氢脆及其防止方法	126
(一) 工业钛合金氢脆的主要表现	126
(二) 工业钛合金氢脆的防止方法	129
§ 6—4 氢脆的试验方法	132
一、金属中的氢扩散系数实验测算法	132
(一) 氢的吸附和渗透	132
(二) 氢的扩散系数和活化能	133
(三) 氢扩散系数实验测算法	135
二、氢脆实验影响因素分析	140
(一) 氢气压	140
(二) 应变速率	141
(三) 应力集中系数	141
(四) 试验温度	141
(五) 各种试验方法和相对灵敏度	142

三、决定材料氢脆相对敏感性的试验方法	143
(一) 恒电位电化学法	143
(二) 力学试验方法	144
(三) 圆盘压力法	146
四、加工过程中氢吸收的试验法	149
五、氢环境脆性的试验方法	151
(一) 高压氢对金属力学性质影响的试验方法	152
(二) 决定金属对高压氢敏感性的各种力学试验方法	158
(三) 氢环境脆化的圆盘压力试验法	162
§ 6—5 关于氢脆机理的争论	166
一、氢表面吸附降低金属表面能理论	166
二、晶格脆化理论	166
(一) Troiano电子填充理论	167
(二) Leewen 晶格脆化假设	167
三、氢与位错的相互作用理论	172
四、氢气压理论	174
(一) $\sigma = 0$ 时氢产生裂纹的形成机理	174
(二) 氢引起的钢的延迟破坏机理	176
第六章参考文献	178

第四章 应力腐蚀断裂的机理

如前所述，应力腐蚀断裂是在应力和腐蚀的共同作用下，在金属和环境系统特殊配合下所产生的一种局部腐蚀现象。关于机理不仅对不同的金属——环境系统有不同的观点，就是对同一系统也远没有取得一致意见。甚至同一金属——环境系统采用不同试验方法时，也可以得到不同的结果。这固然一方面是由于应力腐蚀涉及的学科领域很广，研究工作者不可能对各方面都很熟悉，这样就使结果解释带来一定的片面性；另一方面也是由于实验技术还受其它科学技术发展的限制所致。例如，实验中如何正确控制变量，精确地测定局部的参数变化，而根据这些变化来跟踪断裂的微观行为的技术等都有不完善的地方。这就又给说明观察到的现象时增加了一层困难。尽管如此，迄今已做了大量工作，提出了各种有关机理的解释。现将有关主要理论分别简介如下。

§ 4—1 从环境因素方面的解释

一、电化学理论

(一) Dix 的电化学理论

此理论认为：对应力腐蚀具有较大敏感性的合金，在某些组织结构上产生选择性腐蚀，这就会出现如下现象：

(1) 由于局部电化学腐蚀形成微裂纹；(2) 微裂纹尖端处产生了应力集中；(3) 这样引起了微裂纹的扩大与传播；(4) 腐蚀又在新产生的表面上进行；(5) 根据溶液和金属的系统，在金属表面产生极化使腐蚀受到抑制；(6) 这时腐蚀又转移到另一处，产生了另一新裂纹。如此反复，直至断裂。

本理论得到了实验证明。本书图 1—39 结果^[1]表明电极电位的变化和试样应变率的不连续变化情况相对应，与上述 Dix 提出的假设极相符合。

(二) Hoar 的电化学和“机械化学效应”理论^[2-8]

本理论是由 Hoar 和 Hines 首先提出来的。他们认为金属的表面是阴极区，裂纹的侧面和尖端组成了阳极区；应力腐蚀断裂是由于裂纹尖端的快速阳极溶解所引起的。裂纹的侧面上由于有保护膜（实际

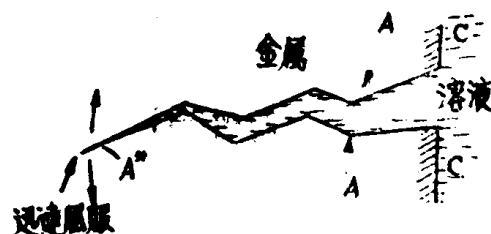


图 4—1 应力腐蚀断裂
裂纹扩展模型

上并未钝化)等,使得侧百方向上的溶解受到了抑制,从而比裂纹尖端处的溶解速度要小得多。这就保证裂纹象尖刀似的向前扩巳,最后导致了材料的破坏。Hoar 提出的应力腐蚀断裂模型示于图 4—1。图中 C 为阴极区;裂纹侧百 A 处静态金属的阳极区电流密度 $\sim 10^{-6}$ 安/厘米² 和 A* 裂纹尖端屈服的阳极区电流密度为 ≥ 0.5 安/厘米²。裂纹尖端处具有很高的阳极溶解速度是因为裂纹尖端处产生了局 T 的应力集中,使得该处迅速形变屈服,结果大大加速了表百阳极溶解。事实上在应力腐蚀裂纹的尖端观测到较大的阳极溶解电流密度。例如在沸菴 $MgCl_2$ 溶液中,18—8 不锈钢在不受力时,阳极溶解电流只有 $10^{-6} A/cm^2$,而在应力腐蚀裂纹尖端处的阳极溶解电流密度达到 $0.4 \sim 2.0 A/cm^2$,这相当于裂纹尖端扩巳的速度为 $0.5 \sim 2.5 mm/小时$ 。

阳极溶解电流密度可用下式表示^[9]:

$$i_A = nA \exp(\Delta S/R) \exp(\Delta H/RT) \exp(\alpha Z F \eta_a/RT) \quad (4-1)$$

式中: A 为常数;

η_a 为阳极超电位;

n 为表百活性点密度;

ΔH 为活性点溶解过程的活化能。

许多试验结果证实了机械化学效应。如在外加电位为 $-140 mV(SHE)$ 时,经不同应变率的 18—8 不锈钢丝阳极电流密度和时间关系如图 4—2 所示。图中曲线清楚表明,随着应变率的增加,阳极电流密度也增加。

在塑性范围内,由于应变所产生铁的阳极电流密度增加示于图 4—3^[10]。在不同应变速率下,各种金属的阳极电流密度变化 Δi_a ,可用下式计称:

$$\Delta i_a = Q + (P + B)t - At^2 \quad (4-2)$$

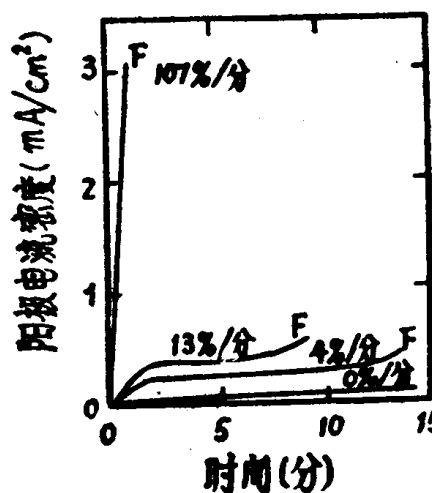


图 4—2 不同应变速率下, 18—8 不锈钢丝的阳极电流密度和时间的关系。

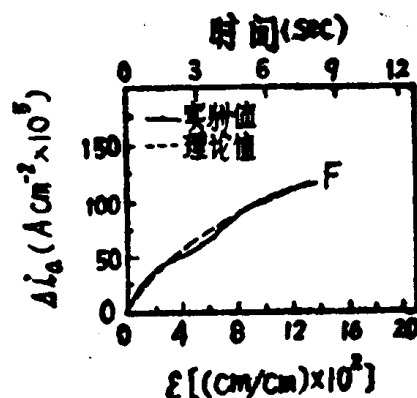


图 4—3 铁的阳极溶解电流密度的增加和塑性变形、时间的关系。

$[0.1NH_2SO_4, E=0.290V(SHE)]$
 $de/dt=0.0167 (cm/cm) 秒^{-1}]$

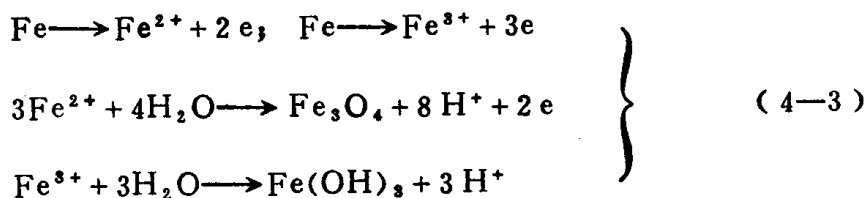
式中 t 为时间, Q 、 $(P+B)$ 和 A 等一系列参数均可用实验测得 (见表 4—1)。这些参数的理论计标可参阅[9]。

电化学理论另一实验基础是阴极保护可以防止或中止应力腐蚀, 其结果如图 4—4 所示。图示结果有力的支持应力腐蚀断裂机理是阳极溶解所产生裂纹扩巳这一电化学理论。

(三) 闭塞电池腐蚀理论

闭塞电池腐蚀 (Occluded Cell Corrosion) 理论认为: 许多液相腐蚀过程的产生是由于设备某些部位上, 具有特殊的几何形状或受沉积物的影响, 使得电解质溶液的流动受到限制所造成的。我们把由于扩散受限制, 使得在被阻塞的空腔内腐蚀液的化学成分与在体溶液的成分产生很大的差别, 从而造成空腔内电极电位下降, 结果空腔内表面为阳极, 在外表面为阴极, 这样产生的原电池腐蚀称为闭塞电池腐蚀。

在闭塞空腔内的活化表面上的阳极反应为:



由于产生了水解反应, 使得腐蚀腔内变为酸性。如若溶液内存在 Cl^- 离子形成了盐酸, 则腐蚀性更强。结果加快了蚀孔内的腐蚀速度。

在其余面积上, 由于氧得到充分供应, 该处成为阴极。阴极反应为:



从上面可得出: 在中性溶液中 (充气水中), 大面积钝化阴极处稍呈碱性, 而小面积活化阳极处溶液呈明显的酸性。

在含 Cl^- 的充气水溶液中, 由于闭塞电池腐蚀所产生的隙缝腐蚀引发过程如图 4—5; 在钝化金属表面由于某些部位存有缺陷所引起的点腐蚀引发过程示于图 4—6 [11]。图中清楚表明在闭塞电池腐蚀腔内 pH 值及电极电位均大大低于在体表面的数值。

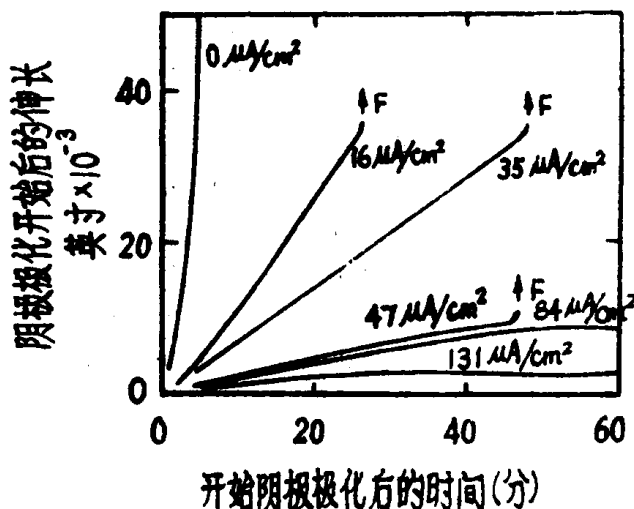


图 4—4 在恒定的外加阴极电流密度下, 18—8 不锈钢裂纹扩巳时的伸长和时间关系曲线 (42% MgCl_2 , 154°C, $\sigma = 48 \times 10^3 \text{PSi}$)。

表 4—1

Fe、Mo、Ni、Cu的溶解参数

金属	E (V对SHE) $i_{in}(Acm^{-2})$	$d\varepsilon/dt$ [(cm/cm) 秒 ⁻¹]	$(\Delta i_{max})_{观}$ 变(Acm^{-2} $\times 10^5$)	$\frac{i_{max}}{i_{in}}$	A (Acm^{-2} 秒 ⁻² $\times 10^5$)	(P+B) (Acm^{-2} 秒 ⁻² $\times 10^5$)	Q (Acm^{-2} $\times 10^5$)	$(\Delta i_{max})_{计}$ 变(Acm^{-2} $\times 10^5$)
Fe	-0.308; 1.2×10^{-5}	0.0050	15.0	13.0	0.009	0.80	0.47	17.5
		0.0067	15.2	13.2	0.095	2.30	0.77	15.0
		0.0100	25.5	21.5	0.110	3.25	2.62	26.5
		0.0117	25.3	21.3	0.282	4.80	4.35	24.8
		0.0167	41.0	34.0	0.220	4.90	13.08	39.5
		0.0167	28.0	23.5	0.975	9.92	1.55	26.7
		0.0200	33.3	27.2	0.455	6.98	6.87	33.5
		0.0222	57.5	48.3	0.582	10.20	14.60	59.2
		0.0250	50.0	41.0	0.490	10.25	7.15	59.7
		0.0117			0.178	3.32	9.10	24.8
	-0.290; 15×10^{-5}	0.0047	36.7	3.9	0.017	1.65	1.25	41.7
		0.0053	42.5	4.6	0.043	2.62	1.65	42.7
		0.0100	60.8	6.1	0.135	5.70	3.05	62.5
		0.0100	56.3	5.8	0.425	9.20	6.37	56.0
		0.0167	113.0	9.9	1.30	23.50	5.76	114.5
		0.0183	126.3	11.1	1.10	24.25	2.38	132.0
		0.0200	111.3	10.1	0.85	9.93	4.15	122.2
		0.0234	136.2	12.1	1.18	25.93	4.25	147.2
	-0.260; 65×10^{-5}	0.0047	61.5	2.1	0.078	4.50	0.97	67.0
		0.0117	111.2	2.7	0.365	13.45	4.40	128.2
		0.0133	131.3	3.0	3.15	39.50	17.20	141.2
		0.0167	112.5	2.8	2.62	31.50	13.12	110.2
		0.0200	190.0	3.9	2.10	38.90	39.70	220.0
		0.0167			2.00	28.80	17.62	123.5
Cu	+0.310; 33×10^{-5}	0.0167		1.7	0.0028	1.30	8.70	
Mo	-0.340; 15×10^{-5}	0.0050	31.8	3.1	0.163	4.46	2.12	32.5
		0.0050			0.121	3.89	2.62	33.8
		0.0133	54.7	4.7	1.182	15.53	4.17	54.9
		0.0167	64.7	5.4	4.255	31.23	7.99	65.1
		0.0200	68.4	5.7	6.702	36.92	17.02	68.5
Ni	-0.060; 15×10^{-5}	0.0050		1.45	0.0042	0.19	0.87	
		0.0133		1.7	0.0072	0.56	4.25	
		0.0167		2.1	0.0085	0.86	7.05	
		0.0167		1.8	0.0054	0.77	2.85	

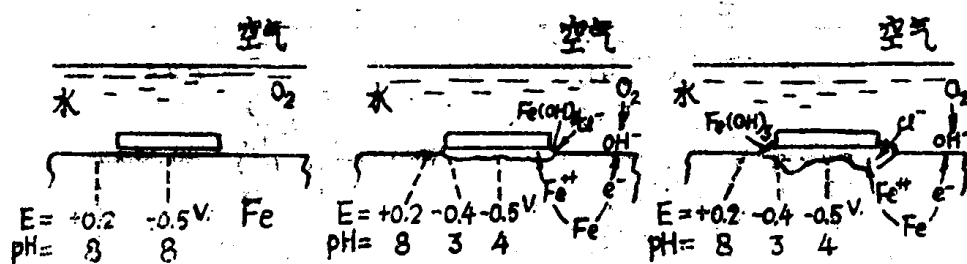


图 4—5 由隙缝腐蚀引发的铁的闭塞电池腐蚀

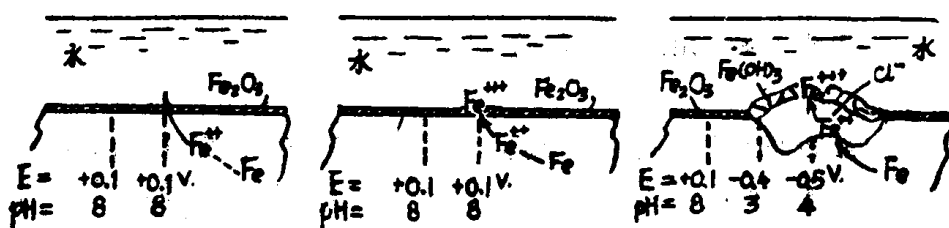
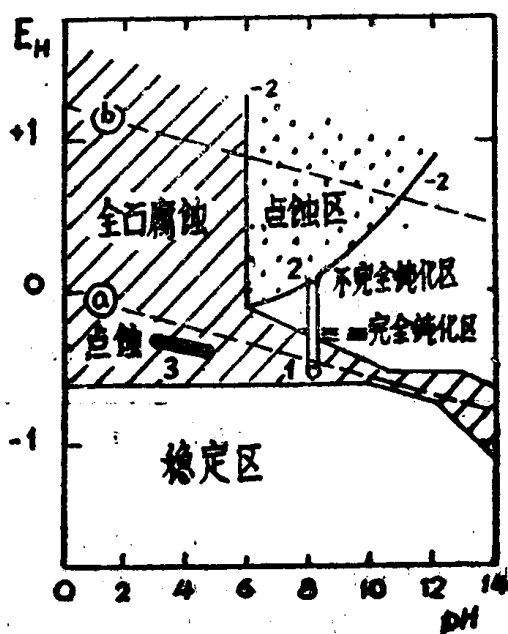


图 4—6 由点蚀所引发的铁的闭塞电池腐蚀

图 4—7 表示了铁在 $\text{PH} = 8$ ，含 10^{-2} 克分子 Cl^- 离子溶液中的电位—— PH 关系。当溶液不含氧或其它氧化剂时，铁的自然腐蚀电位在 1 点，产生放氢的全面腐蚀；当脱氧状态仅在铁基体的一下分上存在时，全面腐蚀则变为该处的局部腐蚀；当有溶解氧时，自然电极电位上升到 2 点，则发生点蚀，所得的稳定腐蚀产物为 Fe_3O_4 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之类的氧化物和氢氧化物。结果在闭塞电池腐蚀空腔内的 PH 值相当于图 4—7 中涂黑 3 所示的数值。

上述结果获得了试验的证实。采用液氮冷冻法可测得在 3% NaCl 溶液中，钢应力腐蚀裂纹尖端处的 PH 为 3.8。此外，采用人工间隙装置^[13, 14]，测得了碳钢在 $10^{-3}\text{M NaCl} + 10^{-3}\text{M NaOH}$ 溶液中，空腔溶液的 $\text{PH} = 9.5$ ，而在隙缝内活化部位上的 PH 为 5.5 左右^[11]。

在应力和腐蚀联合作用下，闭塞电池腐蚀引发后可扩巨为裂纹。由闭塞电池腐蚀所引发而扩巨的铁和钛的应力腐蚀裂纹分别如图 4—8 (a)(b) 所示。



图中：1. 在不含氧的溶液中，未极化的铁：全面腐蚀；2. 在含氧的溶液中，未极化的铁：点蚀；3. 活化点蚀或隙缝腐蚀处

图 4—7 铁在 $\text{PH} = 8$ 溶液中的电位—— PH 图
($[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol/l} = 355 \text{ ppm}$)

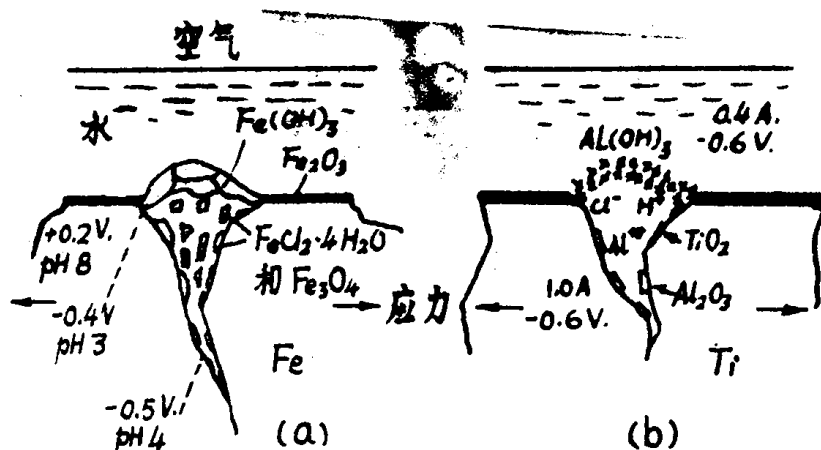


图 4—8 由闭塞电池腐蚀所引发的应力腐蚀裂纹

电化学理论对晶间型应力腐蚀较为合适，这是因为晶粒和晶界间存在着电位差（见表 4—2）。由于晶界电位低，自然成为阳极，提供了局部腐蚀的途径。但对穿晶型（沿一定晶面）的应力腐蚀，单纯用此机理即很难解释。

表 4—2 晶粒和晶界的电位差

合 金	溶 液	电位差*(mv)
Al—4%Cu	53g/l NaCl + 3g/l H ₂ O ₂	44
Al—4%Cu	0.1N KCl	91
Cu ₃ Al	2% FeCl ₃	5—6
70%Cu—30%Zn	0.25g/l NH ₃	72
70%Cu—30%Zn	2% FeCl ₃	~ 0
70%Cu—30%Zn	2% NH ₄ OH(脱气)	~ -20
>99.99% Cu	2% FeCl ₃	~ 0
软 钢	55%Ca(NO ₃) ₂ , 116℃	~60

* 晶界电位低时，电位差为正值；反之，为负值。

电化学理论的另一个问题为有些合金的应力腐蚀断裂扩展速度很快，这就要求在裂纹尖端位置上相应的阳极溶解电流密度非常大。这么大的电流密度似乎是不可能达到的。

另外，应力腐蚀不只是在电解质溶液中产生，而且在热盐、液态金属和气体等介质中均发现过，这就不能用电化学理论来解释了。

二、应力吸附理论

本理论认为应力腐蚀断裂的产生是由于金属表面吸附了特殊离子，使得其表面能降低，使材料破坏所需的应力下降，在拉应力作用下，促进了金属的分离。

本理论首先由 H.H.Uhlig 提出^[16]。Coleman 等人^[16]应用 Stroh 和 Petch 的断裂理论,研究了晶粒度对不锈钢应力腐蚀断裂的影响提出:

$$\sigma_f = \sigma_0 + 4 \left[\frac{3G\gamma}{\pi(1-\nu)} \right]^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{d} \right)^{1/2} \quad (4-5)$$

式中: σ_0 为常数; d 为晶粒直径; γ 为表面能; ν 为泊松比;

G 为金属的剪切模量; σ_f 为破坏应力。

用各种不同晶粒直径(d)的304不锈钢,求出在150℃的空气中及沸腾的42% $MgCl_2$ 溶液中的 σ_f 值。然后从 σ_f 与 $(\frac{1}{d})^{1/2}$ 关系曲线中求出 γ 值。得出在空气中 $\gamma = 1600$ 尔格/cm²; 而在 $MgCl_2$ 溶液中 $\gamma = 157$ 尔格/cm² 这就证明为什么在 $MgCl_2$ 溶液中, 不锈钢破坏所需的应力大大下降。

金属应力腐蚀中有许多现象支持了本理论:

(1) 某种金属只有吸附特殊的介质离子才会产生应力腐蚀。例如奥氏体不锈钢的“氯脆”, 是因为吸附了 Cl^- ; 碳钢的“碱脆”及“硝脆”是因为吸附了 OH^- 和 NO_3^- 等。

(2) 在引起应力腐蚀的溶剂中加入某些阴离子有缓蚀作用, 从而有效地抑制应力腐蚀的产生。这是由于加入足够浓度的阴离子可以置换有害离子。实验证实^[17]: 在 Cl^- 离子溶液中加入 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 可以防止奥氏体不锈钢的应力腐蚀, 是因为置换奥氏体不锈钢上吸附的 Cl^- 。

上述化学吸附是有选择性的, 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, 这样造成了金属的断裂。因此称为应力吸附断裂。

三、保护膜破坏理论

这个理论认为, 在腐蚀介质中, 金属表面上具有形成保护膜的能力; 此膜在应力作用下引起破坏, 结果暴露出新鲜表面; 此新鲜表面置于电解质溶液中成为阳极, 它与具有保护膜成为阴极的其它金属表面组成一个小面积阳极大面积阴极的腐蚀电池。另一方面置于腐蚀溶液中的新鲜表面又有自动成膜, 使已遭破坏的膜得到修补的能力。因此, 在腐蚀介质和应力的联合作用下, 金属的应力腐蚀断裂就是通过它表面保护膜的不断破坏和修补所造成的^[18,19]。

保护膜的减弱及破坏处在腐蚀介质中可成为活性中心。晶界处膜往往不完全, 在应力作用下, 晶界处膜容易破坏; 结晶方位不同的晶粒间界, 这种倾向更为严重。

对于穿晶型应力腐蚀断裂, 可用滑移阶梯来说明在应力作用下保护膜破坏是如何形成阳极的: 在应力作用下, 由于位错沿滑移面运动, 并在表面处汇合形成了滑移阶梯, 使金属发生永久变形。若表面膜不能随这个阶梯的形成而发生相应的变形, 该处保护膜即遭破坏。滑移阶梯越大, 膜破坏的可能性越大。Scully^[20]认为: 在不锈钢表面保护膜因滑移阶梯破坏时, 部分表面产生了再钝化。而在交角处, 因新鲜溶液供应困难, 缺乏再次钝化

所必需的条件，因而该处的微小区域仍保持活化状态，出现了集中腐蚀，形成了裂纹（见图4—9）。由于不同钢种的再钝化能力和活化能力不同，因此它们的应力腐蚀断裂敏感性也各不相同。

Logan测定了不同材料保护膜破坏下分与未破坏下分的电位差，结果列于表4—3^[21]。从中可得，在所有的场合，保护膜破坏都产生电位下降，均具有阳极特征。

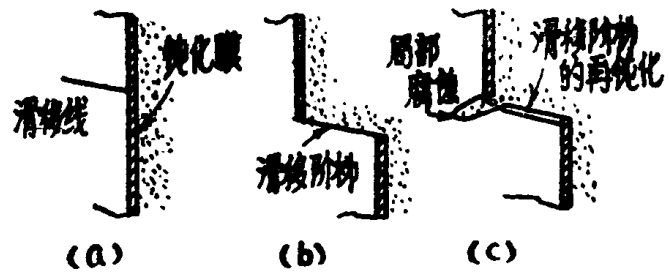


图4—9 滑移阶梯的再钝化和局部腐蚀。

- (a) 金属表面；
- (b) 塑性变形形成的滑移阶梯；
- (c) 新鲜表面的再钝化和局部腐蚀的产生。

表4—3 表面膜破坏引起的电位下降

金 属	电 解 质 溶 液	电位下降* (伏)
24S—T 4 (铝合金)	饱和KCl	0.610
70%Cu—30%Zn	5%NH ₄ OH + 5%(NH ₄) ₂ CO ₃	0.700
61%Cu—36%Zn—3%Pb	5%NH ₄ OH + 5%(NH ₄) ₂ CO ₃	0.510
AZ31 (Mg合金)	3.5%NaCl + 2%K ₂ CrO ₄	0.240
低碳钢	5%NH ₄ NO ₃	0.160
302不锈钢	饱和KCl	0.315

* 最大值

上述所用溶液分别为各合金产生应力腐蚀断裂的溶液。与之相应，不锈钢在室温的MgCl₂溶液及沸态MgSO₄溶液中是不产生应力腐蚀断裂的，也就看不到上述电位降。

实验证明^[22]，只有当膜的形成速率($\frac{\delta Q}{\delta t}$)和膜破坏出现新鲜表面的速率 $\frac{1}{F_a} (\frac{\delta F_a}{\delta t})$ 有一适当比例时，才有可能产生应力腐蚀断裂。当 $\frac{\delta Q}{\delta t} \gg \frac{1}{F_a} (\frac{\delta F_a}{\delta t})$ 时，裂纹新鲜表面可很快形成完全的钝化膜，阳极溶解不能进行，裂纹不能扩大；相反， $\frac{\delta Q}{\delta t} \ll \frac{1}{F_a} (\frac{\delta F_a}{\delta t})$ 时，新鲜表面出现后溶解极快，将产生全面腐蚀，裂纹仍然得不到扩大。

铜合金在氨水溶液中产生的应力腐蚀断裂应用本理论最为合适。它的裂纹引发与扩大如图4—10所示。图中表示出第一阶段表面锈层形成并产生裂纹(a、b)。裂纹虽不能向黄铜基体扩大，但由于产生塑性变形而形成开口(c)，这样黄铜的新鲜表面就暴露在溶液中。锈层也就又在新鲜表面上生成(d)，而当达到某一定厚度后，再又产生裂纹(e)。如此反复，裂纹就以不连续的形式进行着，这样就在破坏面上呈现出锯齿状的断口。

上述所指表面保护膜有如下几种：

(1) 电解质的特殊吸附粒子层。它们对腐蚀过程，特别是对金属阳极溶解过程应有显著影响；

(2) 钝化膜。它的厚度可以从一个原子直径到几百甚至上千个埃($\text{\AA}$)；

(3) 腐蚀反应所产生的锈层。它不一定有完全的保护作用，但必须能显著地对金属起保护作用（降低腐蚀速度三倍以上）。至于这种锈层不论它是疏松的还是紧密的；

(4) 合金中不溶解的或重新沉积所形成的正组分层。只要这种表面膜降低腐蚀反应速度也能达到三倍以上。

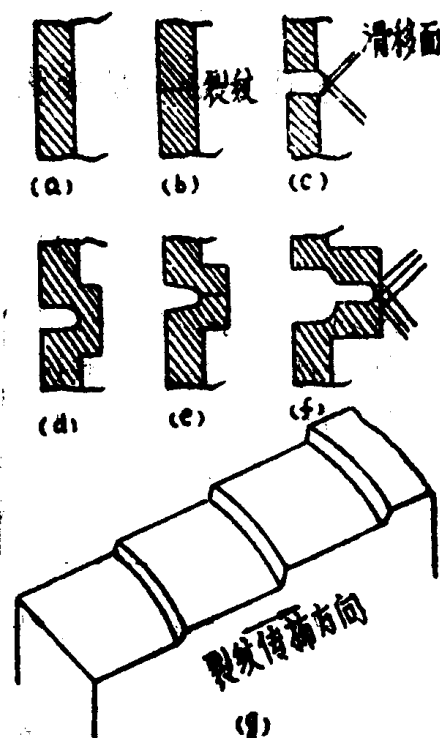


图 4—10 在氨水溶液中，黄铜应力腐蚀断裂扩孔过程

四、腐蚀产物的楔入效果理论

本理论是由 Nielsen 首先提出的^[23]。认为合金的腐蚀产物在扩孔的裂纹尖端的后部阴极区沉积，对裂纹起楔子作用，造成了应力；当沉积物造成的应力达到临界值后使裂纹向前扩孔；新产生的裂纹又吸入了电解质溶液，使裂纹尖端阳极腐蚀继续进行，这就产生更多的可溶性金属离子；这些离子扩散至阴极区并生成金属氧化物和金属氢氧化物等沉积下来，这又引起了裂纹向前扩孔。如此反复，直至断裂。

本理论在实践中得到了证实：

(1) 在发烟硫酸中，铸铁中的硅与游离的 SO_3 生成 SiO_2 ，体积增大， SiO_2 起了楔入物的作用^[24]。

(2) 许多不外加应力并经消除残余应力处理的试样，在引起应力腐蚀的环境里，仍产生了应力腐蚀断裂。例如经消除应力处理后，带缺口的 18—8 Nb 不锈钢发现了应力腐蚀裂纹，并测得腐蚀产物所产生的应力为 $281 \sim 492 \text{ kg/cm}^2$ ^[25]。另一例为超低碳 18—8 不锈钢光滑试样，经 $1100^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ ，炉冷 24 小时的消除残余应力热处理，以后不再经任何机械加工。可是在 $42\% \text{ MgCl}_2$ (135°C) 溶液中浸渍三个月，金相检验证实好几处发现了穿晶型应力腐蚀断裂区。裂纹位于液面以上 25 毫米处和其它严重锈区内^[26]。

§ 4—2 从金属物理因素方面的解释

一、位 错 理 论

本理论是 Swann 研究了铜合金和不锈钢后首先提出的^[27]。本理论认为材料的应力腐蚀断裂敏感性与材料中的位错分布情况有关。电子显微观测结果发现，位错有的呈平行紧密排列的层状结构(Planar Structure)，有的却纠缠在一起呈网状结构(Cellular Structure)。在产生应力腐蚀的环境里，具有层状结构的材料具有较高的敏感性并具有如下关系：

塑性变形后的 位错结构	堆垛层错能	交叉滑移	穿晶型应力 腐蚀敏感性	实 例
层 状	低	困 难	大	18Cr—13Ni, 0.12N
网 状	高	容 易	小	18Cr—13Ni, 0.004N

易于发生交叉滑移，位错可转移到其它滑移面上，逐渐纠缠为网状结构；若不易发生交叉滑移，位错就在该滑移面上堆积起来，成为层状结构。

如同本书上册59页至65页所述，奥氏体不锈钢中加入Ni，C提高了应力腐蚀抗力，而加入N、Mo、P却降低了抗力。这是因为前者促使位错成网状分布，而后者却使位错易于成为层状分布。关于Ni的影响见图4—11。Ni的加入不仅使位错成网状分布，而且增大了堆垛层错能(γ)。

层状结构位错增加材料对应力腐蚀敏感性的原因是：位错是材料中缺陷之一。滑移增加了常温下的扩散，这样就使N、C等间隙原子或固溶体成分中的某些物质在位错处偏析，成分偏析处阻碍了位错的运动。若偏析部位电位低，则形成阳极发生局部腐蚀。偏析持续出现就可在此处形成裂纹。如前所述，

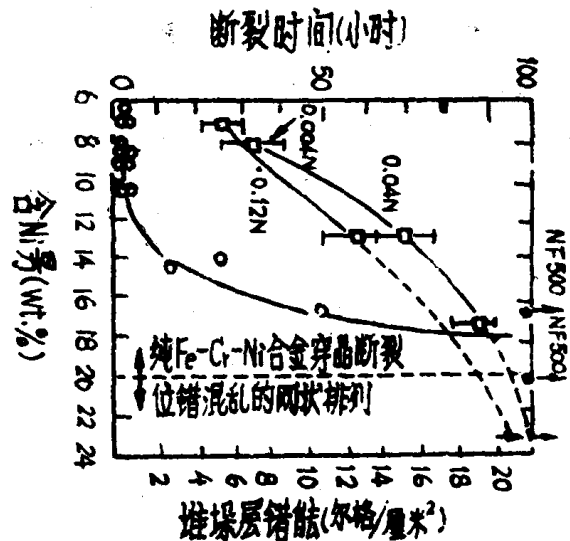


图4—11 Ni对18%Cr不锈钢的堆垛层错能和应力腐蚀断裂时间的影响

- 堆垛层错能(γ)尔格/厘米²;
- 沸腾MgCl₂(42%)中, 断裂时间($\sigma = 28 \text{ kg/mm}^2$)