

应力腐蚀开裂探讨与分析

周 宜

武汉恒创技术服务有限公司 湖北 武汉 430200

【摘 要】本文简述了应力腐蚀开裂的概念和特征,分析了应力腐蚀开裂产生的机理,总结出控制应力腐蚀开裂的方法,为基于失效风险的工程设计提供一些理论方法和思考方向。

【关键词】应力腐蚀; 裂纹

前言

常见化工设备装置中易发生的应力腐蚀开裂包括: 气化装置中的湿硫化氢损伤、氯化物应力腐蚀开裂, 变换装置中的湿硫化氢损伤、连多硫酸应力腐蚀开裂、氯化物应力腐蚀开裂, 酸脱装置中的湿硫化氢损伤、硫化物应力开裂、氨应力腐蚀开裂、氯化物应力腐蚀开裂, 合成氨装置中的氨应力腐蚀开裂、高温水(蒸汽)应力腐蚀开裂、氯化物应力腐蚀开裂, 尿素装置中的氨应力腐蚀开裂、氯化物应力腐蚀开裂等等。

1. 应力腐蚀开裂的概念和特征

材料在应力和腐蚀性环境介质协同作用下发生的开裂及断裂失效称为应力腐蚀开裂(SCC)。广义的应力腐蚀开裂包括氢脆, 但通常是把氢脆和应力腐蚀开裂分开对待。以下两种情况的断裂并不能称作“应力腐蚀”: 第一, 有较严重的腐蚀减薄, 导致试样或构件的截面积逐渐减小, 从而使应力逐渐增加, 最后达到材料的断裂强度而断裂。第二, 有较严重的晶间腐蚀, 最终残余的晶间结合力不再能承受外力而沿晶断裂。虽然这两种情况的断裂都有应力和腐蚀两者的参与, 但是并不能称作“应力腐蚀”, 因为应力和腐蚀没有“协同作用”, 腐蚀并没有因为应力的存在而加剧。SCC 的发生必须要 3 个条件同时具备, 即: 一定水平的应力、特定的腐蚀介质以及对该腐蚀介质具有 SCC 敏感的材料。腐蚀和应力的作用是相互促进, 不是简单的叠加, 如果从这两个因素中任意取消一个, 金属的破坏将变得轻微。

(1) 应力特征: 通常认为只有拉应力才产生 SCC。

(2) 存在临界应力: SCC 是一种与时间有关的滞后破坏, 具有延迟破坏的特点

(3) 应变速率的特征: 应变速率对应力腐蚀的发生与发展有着重要影响。对阳极溶解型机理的 SCC, 材料的应力腐蚀敏感性(以塑性损失率 I_{ψ}) 常表现出下面的规律, 应变速率过高, 断裂时间太短, 应力腐蚀裂纹来不及形核就发生机械过载断裂。应变速率过低, 拉伸使金属表面膜破裂的速率低于新鲜金属重新形成钝化

膜的速率, 新鲜金属来不及溶解即被膜覆盖, 不发生 SCC。

(4) 环境特征: 环境的温度、成分、浓度、pH 值、溶解氧等对金属或合金的 SCC 敏感性都有不同程度的影响。特征介质离子浓度越高, 越容易引起 SCC。

(5) 形貌特征。宏观方面: SCC 是金属的一种局部损伤形式; 几乎没有金属宏观体积上的塑性变形; 裂纹一般较深、较窄。微观方面: 通常应力腐蚀开裂的剖面金相形态貌似树干和树枝状态; 在电子显微镜下, 有沿晶裂纹、穿晶裂纹和穿晶沿晶混合裂纹。

2. 应力腐蚀开裂产生的机理

关于 SCC 机理的研究, 包括电化学腐蚀理论、应力吸附理论、保护膜破坏理论等 10 多种假设和理论模型, 均存在一定局限性。比较有代表性的有阳极溶解机理和阴极氢致开裂机理, 居于中间的即为混合型。

阳极溶解机理: 材料阳极活性溶解并脱离裂纹尖端。阳极溶解 SCC 理论认为, 应力腐蚀开裂要经过膜破裂——溶解——断裂这三个阶段。(1) 膜破裂: 通常金属被表面膜覆盖, 处于热力学稳定状态。钝化膜在化学作用、机械作用下易在膜的缺陷处发生局部破坏, 使裂纹形核。a. 化学作用破坏: 若材料的腐蚀电位处于过渡电位区间, 应力腐蚀裂纹易在膜的薄弱部位形核。b. 机械作用破坏: 材料受力变形时, 引起表面膜局部破坏。(2) 溶解: 裂纹是通过裂纹尖端的阳极溶解过程而拓展的。裂纹拓展的途径有两种: a. 预先活性通道: 材料中预先存在着对腐蚀敏感的、多少带有连续性的通道。b. 应变活性通道: 应力作用不仅造成膜的破裂, 还能使裂纹尖端局部区域迅速屈服, 出现很多化学活性点, 裂纹可沿这种途径拓展。(3) 断裂: 应力腐蚀裂纹拓展达到临界尺寸, 便会在机械力作用下发生失稳快速断裂。沿晶型 SCC: 晶界缺陷及杂质较多, 表面膜往往不完整裂纹易于沿晶界形核和扩展, 导致沿晶应力腐蚀开裂。穿晶型 SCC: 滑移-溶解-断裂学说。

阴极氢致开裂机理: 材料阴极氢的析出、吸附、扩散和致脆。在应力的作用下, 腐蚀反应生成的氢扩散到正在扩展的裂纹的前缘, 使该处金属脆变。(1) 氢的

产生和分布：反应产生的氢原子，一部分在阴极上结合为 H_2 ，成氢气泡逸出；另一部分氢以原子状态扩散到金属内，与金属发生如下相互作用：**a.形成固溶体**：氢原子半径是所有元素中几何尺寸最小的，因而易于扩散进入金属，并占据金属晶格的间隙位置。固溶氢可导致晶格畸变，促进金属位错的形成和运动，促进裂纹尖端局部塑性变形。**b.生成 H_2** ：金属中氢含量超过固溶度时， H 将从饱和固溶体中析出，析出的氢气易于在晶界、相界和微裂纹(非金属夹杂物)等内部缺陷处集聚，使金属产生鼓泡、裂纹等。**c.形成氢化物或氢-应变体素体**：在应力和氢的同时作用下，氢与某些金属可生成一定的氢化物或氢-应变体素体。氢化物：如氢与 $\alpha-Ti$ 生成 $TiHx(x=1.53\sim1.99)$ ，致塑性和韧性下降，氢与 Si 在适当条件下生成硅烷(SiH_4)气体；与钢中的 Fe_3C 反应生成甲烷(CH_4)。这些都会引起材料的开裂。氢-应变体素体：氢在奥氏体中扩散速度很低，而在铁素体和马氏体中的扩散速度几乎要比它高 3 个数量级，而在氢-应变体素体中氢的扩散速度比奥氏体中高 4 个数量级，奥氏体不锈钢中一旦氢-应变体素体生成，SCC 的裂纹就在该处诱发并沿它扩展。**d.氢与位错结合成气团**：气团也是一种相。气团的凝聚和蒸发，就是相的生成与分解。若在应力作用下，位错处又有应力集中，则更促进了氢在该处聚集。这种

双重作用明显地提高了金属的 SCC 敏感性。

3.应力腐蚀开裂的控制方法

(1) 改善材质。改进冶金工艺可提高材料的纯度，减少材料中的杂质；通过适当的热处理可以改变材料的组织，消除有害杂质的偏析，细化晶粒等。

(2) 改进结构设计可以避免或减少局部应力集中。结构设计还应尽量避免缝隙和可能造成腐蚀液残留的死角，防止 Cl^- 、 OH^- 等的浓缩。通过机械形变强化（如喷丸、冷挤压），在材料表面引入残余压应力也可有效地抑制应力腐蚀的发生。在加工、制造、装配中应尽量避免产生较大的残余应力。消除或减少有害残余应力的措施包括热处理、喷丸处理等，其中退火是消除应力最重要的手段。

(3) 控制环境。在条件允许的情况下避开 SCC 敏感的温度范围。降低氧含量、提高 pH 值。添加缓蚀剂：改变电位，使材料避开其敏感点位范围。涂敷涂层：压力容器常用的表面保护层有金属衬里、化学镀、喷镀、涂料、搪瓷和玻璃等非金属表面保护层等。阴极保护/阳极保护。

【参考文献】

[1] 《材料的腐蚀与防护》，刘道新主编。