

第六章 材料在环境条件下的力学性能

- ▶ 6.0 引言
- ▶ 6.1 应力腐蚀断裂
- ▶ 6.2 氢致断裂
- ▶ 6.3 腐蚀疲劳断裂
- ▶ 6.4 腐蚀磨损脆性
- ▶ 6.5 辐照脆性
- ▶ 6.6 液(固)态金属脆性
- ▶ 6.7 无机材料的环境脆性
- ▶ 6.8 高聚物的环境脆性

6.0 引言

- * 实际工程结构和零件总是在外加载荷和环境介质的联合条件下工作的。

- * 环境条件:
 - 1) 温度（低温脆性、高温蠕变等）；
 - 2) 射线（辐照损伤）；
 - 3) 介质（水、水蒸汽、潮湿空气、腐蚀性溶液、有机溶剂、高温液(固)态金属等）。

- * 将环境因素对材料力学性能的影响，称为环境效应；把由环境效应造成的破坏称为环境断裂。

* 环境敏感断裂

1) 定义：材料在应力和环境条件（化学介质、辐照等）的共同作用下引起材料力学性能下降、发生的过早脆性断裂现象称为材料的环境诱发断裂(EIC)或环境敏感断裂(EAC)。

环境与应力共同作用下材料发生的破坏，常比它们的单独作用或二者的叠加更为严重，因为环境与应力的协同作用可以相互促进，加速材料的破坏。

2) 分类：

a) 按构件受力的状态：应力腐蚀开裂(SCC, 拉应力)、腐蚀疲劳断裂(CFC, 循环应力)、腐蚀磨损(CW)和微动腐蚀(FC, 剪切应力)等。

b) 按破坏机理，可分为裂纹尖端阳极溶解引起的应力腐蚀断裂、阴极析氢引起的氢脆或氢致断裂(HE或HIC)等。

此外，还有因高速电子、中子、离子流辐射下引起的辐照损伤（Radiation Damage）、及在高温下与液态或固态金属接触时引起的液态或固态金属脆性（LME or SME）等。

c) 按材料种类，金属材料的环境敏感断裂，玻璃、陶瓷和聚合物的环境敏感断裂等。

d) 按环境介质，可以是气态（如潮湿空气）、液态（水溶液、有机溶剂和高温液态金属等），也可以是固态（如低熔点的涂层等）等。



6.1 应力腐蚀断裂

6.1.1 概述

1) 定义:

材料或零件在应力和腐蚀环境的共同作用下引起的脆性断裂现象，称为应力腐蚀开裂(SCC)。

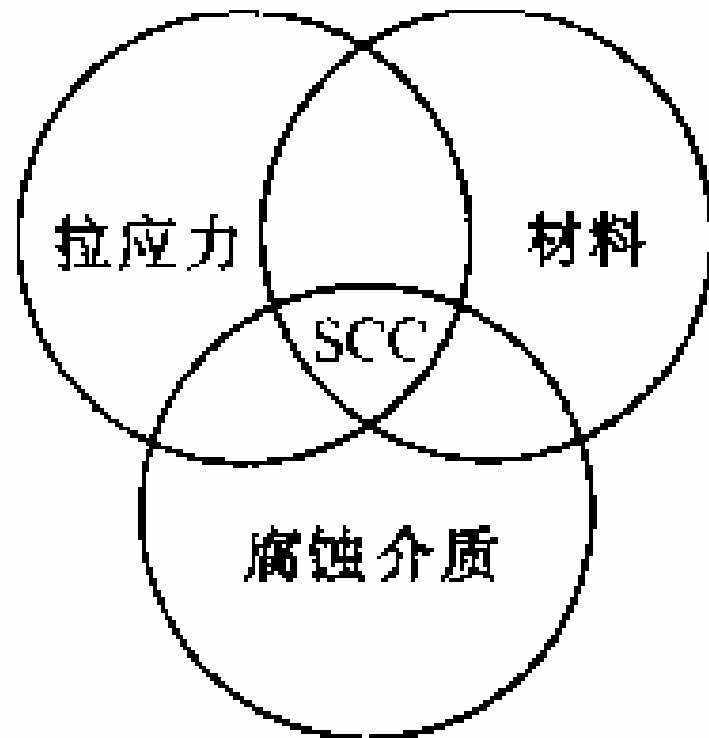
需强调的是应力和腐蚀的共同作用，并不是应力和腐蚀介质两个因素分别对材料性能损伤的简单叠加。因为腐蚀介质一般都不算是腐蚀性的，至多也只是轻微腐蚀性的。如果没有任何应力存在，大多数材料在这种环境中都可认为是耐蚀的。

另一方面，发现产生腐蚀破坏的应力通常是很小的。在腐蚀介质不存在的条件下，这样小的应力是不会使材料和零件发生机械破坏的。

应力腐蚀的危险性正在于它常发生在相当缓和的介质和不大的应力状态下，而且往往事先没有明显的预兆，故常造成灾难性的事故。

2) 条件:

应力、环境（介质）和材料三者共存是产生应力腐蚀的必要条件。



3) 发现:

- * 黄铜弹壳在铵离子介质中的“季裂”(Season Cracking)
- * 蒸汽机锅炉（碳钢）在高温碱性溶液中的“碱脆”
- * 低碳钢在硝酸盐溶液中的“硝脆”

4) 特征:

- 造成应力腐蚀破坏的是静应力，远低于材料的屈服强度，而且一般是拉伸应力(外加的或残余拉应力);
- 应力腐蚀造成的破坏是脆性断裂，没有明显的塑性变形;
- 对每一种金属或合金，只有在特定的介质中才会发生应力腐蚀,即存在应力腐蚀开裂敏感的材料/环境组合。

表6-1 对应力腐蚀开裂敏感的材料-介质组合

材 料	介 质
碳钢、低合金钢	NaOH, 液体氨, 硝酸盐, 碳酸盐, H ₂ S水溶液等
高强度钢	水介质, 海水, H ₂ S水溶液, HCN溶液等
奥氏体不锈钢	氯化物水溶液, 高温水, 海水, H ₂ S, NaOH溶液等
马氏体不锈钢	海水, NaCl, NaOH溶液, NH ₃ 溶液, H ₂ SO ₄ , H ₂ S溶液等
铝合金	湿空气, 海水, NaCl水溶液, 高纯水等
钛和钛合金	海水, 甲醇, 液态N ₂ O ₄ , 发烟硝酸, 有机酸, NaCl水溶液、熔盐等
镁和镁合金	湿空气, 高纯水, KCl+K ₂ CrO ₄ 水溶液等
铜和铜合金	含氨或铵离子的溶液, NaNO ₂ , 醋酸钠, 酒石酸, 甲酸钠溶液等
镍和镍合金	高温水, 热盐溶液, NaOH溶液等
锆和锆合金	热盐溶液, 含I、Br、Cl的甲酸, CCl ₄ , CHCl ₃ , 卤素蒸气等

(4) 应力腐蚀的裂纹扩展速率一般在 $10^{-9}\sim 10^{-6}\text{m/s}$ ，是渐进缓慢的；远大于腐蚀速度、但远小于单纯力学的断裂速度。

(5) 应力腐蚀的裂纹多起源于表面蚀坑处，而裂纹的传播途径常垂直于拉力的方向；

(6) 应力腐蚀破坏的断口，其颜色灰暗，表面常有腐蚀产物；

(7) 应力腐蚀的主裂纹扩展时，常有分枝(见图6-1)；

(8) 应力腐蚀引起的断裂可以是穿晶断裂，也可以是沿晶断裂，甚至是兼有这两种形式的混合断裂。



图6-1 18-8不锈钢应力腐蚀裂纹扩展时的分枝现象

6.1.2 典型材料的应力腐蚀

1) 低碳钢在热碱溶液中的应力腐蚀（碱脆）

- * 当NaOH的浓度为4%~75%时，能产生应力腐蚀裂纹，但中等浓度(如35%)时最为敏感；NaOH的浓度愈低时，产生应力腐蚀裂纹所需的温度就愈高。
- * 当碳含量为0.2%时碱脆敏感性最高，随碳含量降低($C < 0.2\%$)或升高($C > 0.2\%$)均使碱脆敏感性降低。

2) 不锈钢在氯化物溶液中的应力腐蚀（氯脆）

- * 海水和工业用水中的Cl⁻浓度虽然低得多，但局部沸腾或局部高温会导致Cl⁻浓缩而引发应力腐蚀破裂。
- * 介质中氧浓度越高，引发应力腐蚀开裂所需的Cl⁻浓度越低。
- * 当Ni的质量分数为8%（18-8奥氏体不锈钢）时，应力腐蚀断裂的时间最短，敏感性最高。

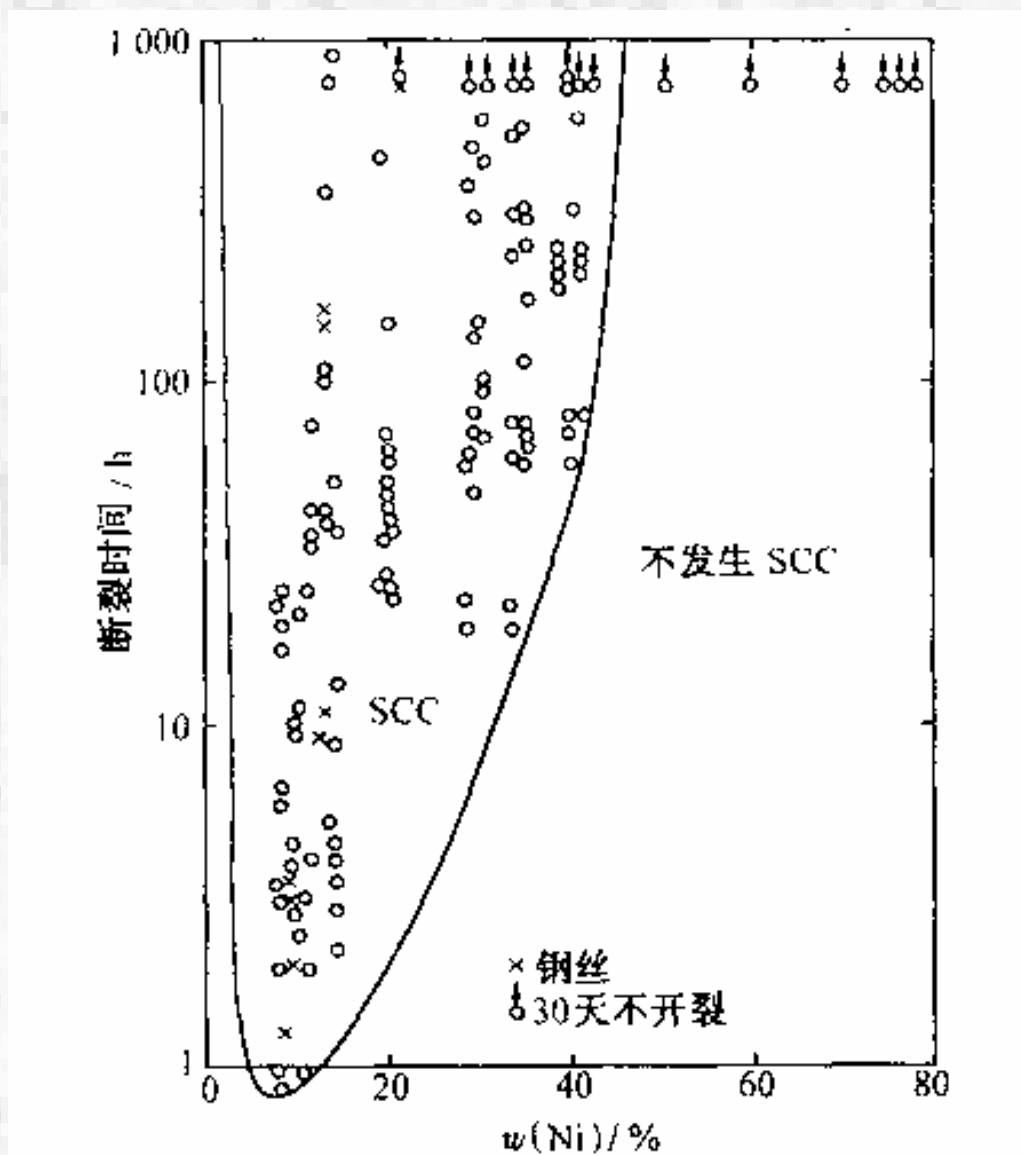


图6-3 Ni含量对不锈钢应力腐蚀开裂敏感性的影响

3) 铜合金在含氨水溶液中的应力腐蚀（氨脆）

* 引起季裂的主要腐蚀介质是潮湿空气中的铵离子、水和氨的混合物。

* 在形成表面氧化膜的溶液中，黄铜的应力腐蚀是沿晶断裂；在不形成表面氧化膜的情况下、或者强烈冷变形的情况下可能发生穿晶断裂。

* 黄铜中Zn的质量分数 $< 15\%$ 时，对应力腐蚀破裂不敏感。

6.1.3 应力腐蚀断裂的测试方法与评价指标

1) 光滑试样

* 测试方法:

(a) 恒载荷试验：在腐蚀着的光滑平板或圆棒拉伸试样下端悬挂砝码或通过杠杆、液压系统、弹簧等施加拉伸应力，同时测定在不同应力下的断裂时间。

(b) 恒应变试验：试件通过塑性形变至预定的形态，应力来自加工变形产生的残余应力。试件形状有环形、U形、叉形和弯梁试件等。

其优点是较符合实际情况，且试样和夹具简单而便宜，因此在工厂试验室中用得较多。

* 评价指标:

(a) 临界应力 σ_{scc}

采用一组相同的试样，在不同的应力水平作用下测定其断裂时间 t_f ，作出 $\sigma - t_f$ 曲线。

断裂时间 t_f 随着外加拉伸应力的降低而增加。当外加应力低于某一定值时，应力腐蚀断裂时间 t_f 趋于无限长，此应力称为不发生应力腐蚀的临界应力 σ_{scc} 。

若断裂时间 t_f 随外加应力的降低而持续不断地缓慢增长，则在给定的时间下发生应力腐蚀断裂的应力作为条件临界应力 σ_{scc} 。

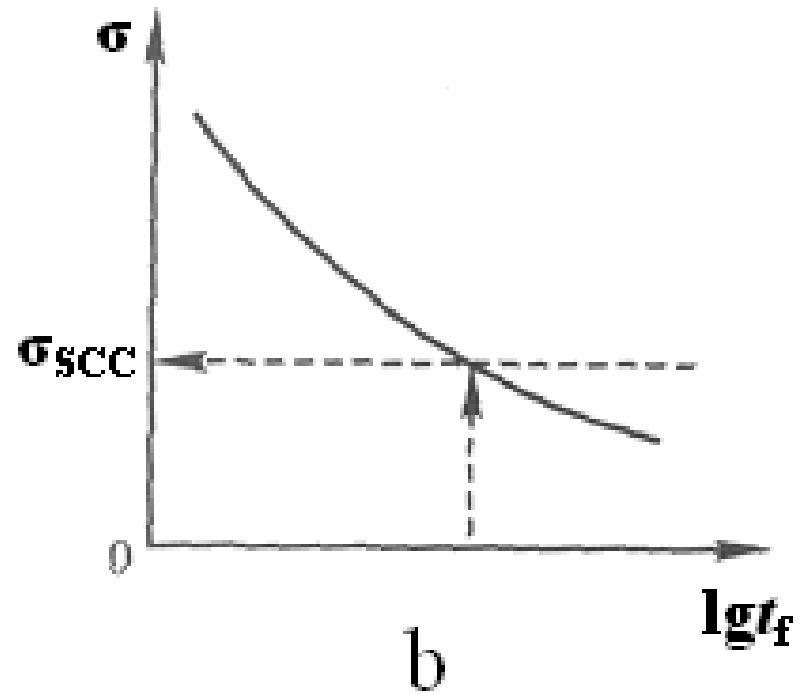
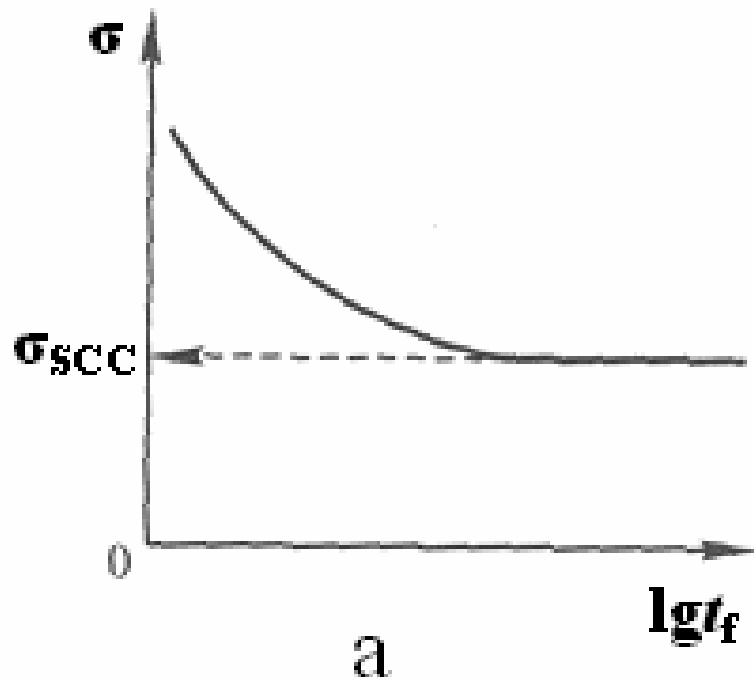


图6-4 光滑试样的应力腐蚀断裂曲线
(a) 存在极限应力； (b) 不存在极限应力

(b) 介质影响系数 β

$$\beta = \frac{\psi_{\text{空气}} - \psi_{\text{介质}}}{\psi_{\text{空气}}} \times 100\% \quad (6-1)$$

式中 $\psi_{\text{空气}}$ 和 $\psi_{\text{介质}}$ 分别为在空气和介质中试验时试样的断面收缩率。

* 光滑试样测试方法的缺点：

- (a) 实际机件一般都不可避免地存在着裂纹或类似裂纹的缺陷。因此，用应力腐蚀破裂的临界应力指标 σ_{scc} 不能客观地反映裂纹机件对应力腐蚀的抗力；
- (b) 试验数据分散，有时可能会得出错误的结论；
- (c) 不能正确得出裂纹扩展速率的变化规律；
- (d) 费时，且不能用于工程设计。

2) 裂纹试样的测试方法：

(a) 恒载荷法

* 试验装置：恒载荷的悬臂梁弯曲试验（装置见图6-7），所用试样和预制裂纹的三点弯曲试样类似（可略长些）。将试样一端固定在机架上，另一端和一个力臂相连，力臂的另一端通过砝码进行加载，在预制裂纹的试样周围放置所研究的腐蚀介质。

* 应力强度因子 K_I ：对悬臂梁试样为：

$$K_I = \frac{4.12M}{BW^{3/2}} [\alpha^{-3} - \alpha^3]^{1/2} \quad (6-5)$$

式中 K_I 为应力强度因子； M 为弯矩； B 和 W 为试样的厚度和宽度； $\alpha = 1 - a/W$ ， a 为裂纹的长度。

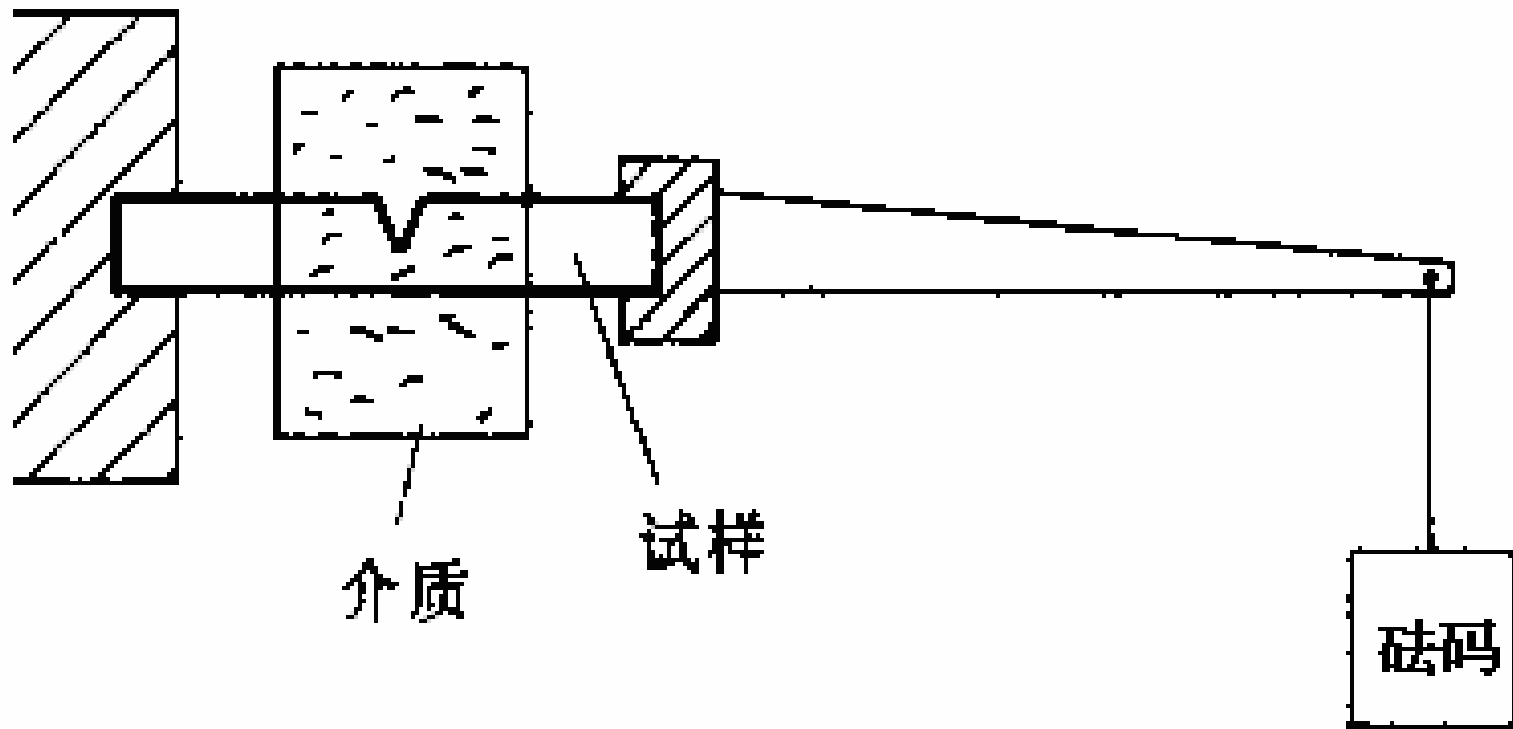


图6-7 悬臂梁弯曲试验装置的示意图

* 测试要求：试样尺寸也要像 K_{IC} 试样一样满足平面应变要求：

$$a_{\min} = B_{\min} = (W - a)_{\min} = \frac{W_{\min}}{2} = 2.5 \left(\frac{K_I}{\sigma_s} \right)^2 \quad (6-6)$$

式中 a_{\min} 为最小裂纹长度； B_{\min} 为最小试样厚度； W_{\min} 为最小试样宽度； σ_s 为材料的屈服强度。

另外，测定材料 K_{ISCC} 的试验时间不能太短，否则测得的数据无参考价值。

* 测试步骤：（1）保持一个恒定载荷直至试样断裂，记下断裂时间 t_f ，计算出初始应力强度因子 K_I 。（2）用若干个试样在不同的载荷下重复上述试验，得到一系列的 t_f 和相应的 K_I ，画出 $K_I - t_f$ 曲线，对应无限长断裂时间的 K_I 就是 K_{ISCC} 。

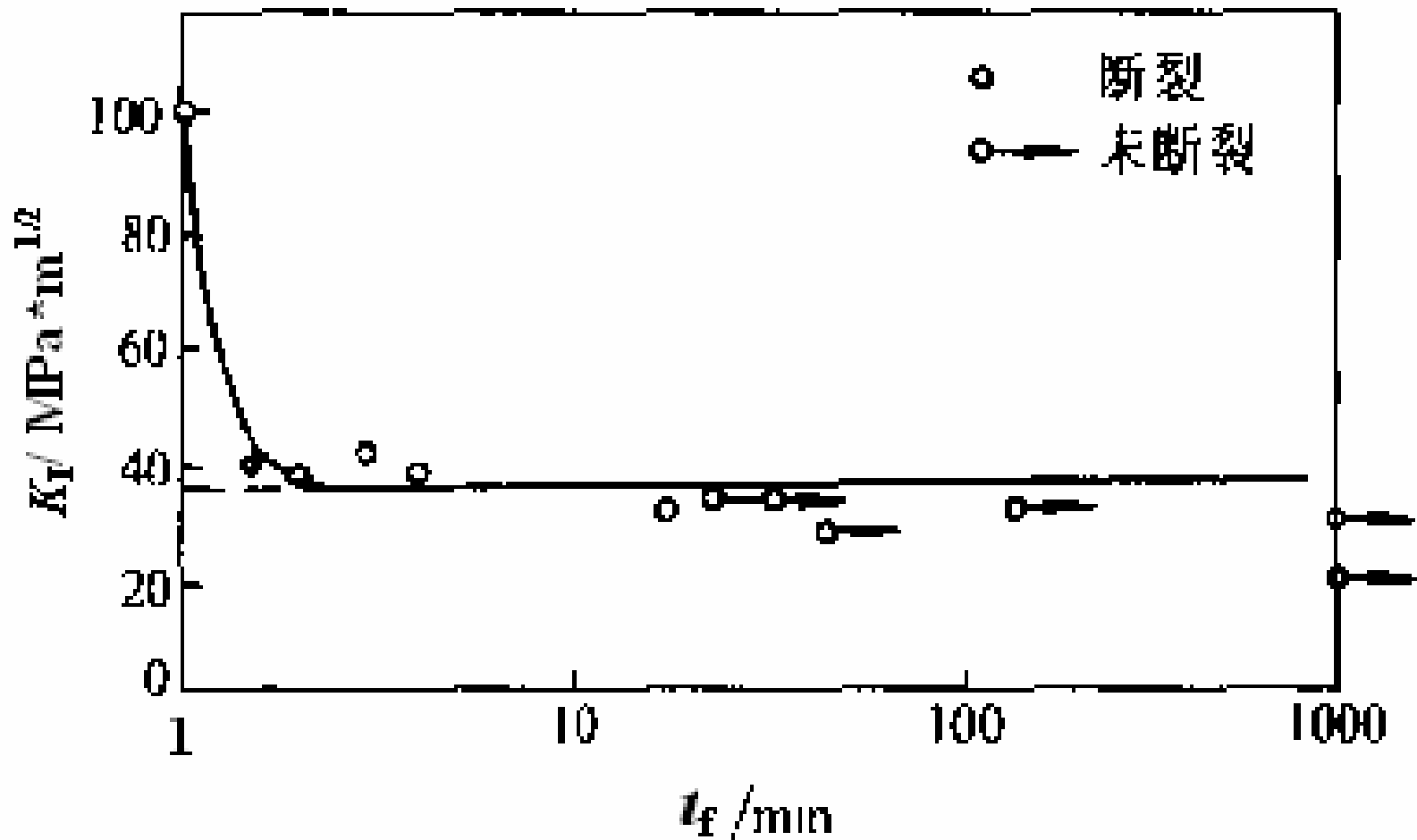


图6-5 断裂时间 t_f 与 K_I 的关系曲线

实际测试中可以规定一个较长的截止时间(一般为100~300小时)作为确定 K_{ISCC} 的基准。

另外，利用悬臂梁弯曲实验，也可同时测出 da/dt - K_I 曲线。

(b) 恒位移法

* 装置：用紧凑拉伸试样和螺栓进行加载(图6-8)。与试样上半部啮合的螺杆顶在裂纹的下表面上，这样就产生了一个对应某个初始载荷的裂纹张开位移。

* 原理：当裂纹扩展时，载荷逐渐下降。由于载荷下降对 K_I 的影响大于裂纹增大的影响，因而使 K_I 不断减小， da/dt 相应减小，最终将导致裂纹停止扩展(或 $da/dt \leq 10^{-7}$ mm/s)，此时 K_I 就是 K_{ISCC} 。

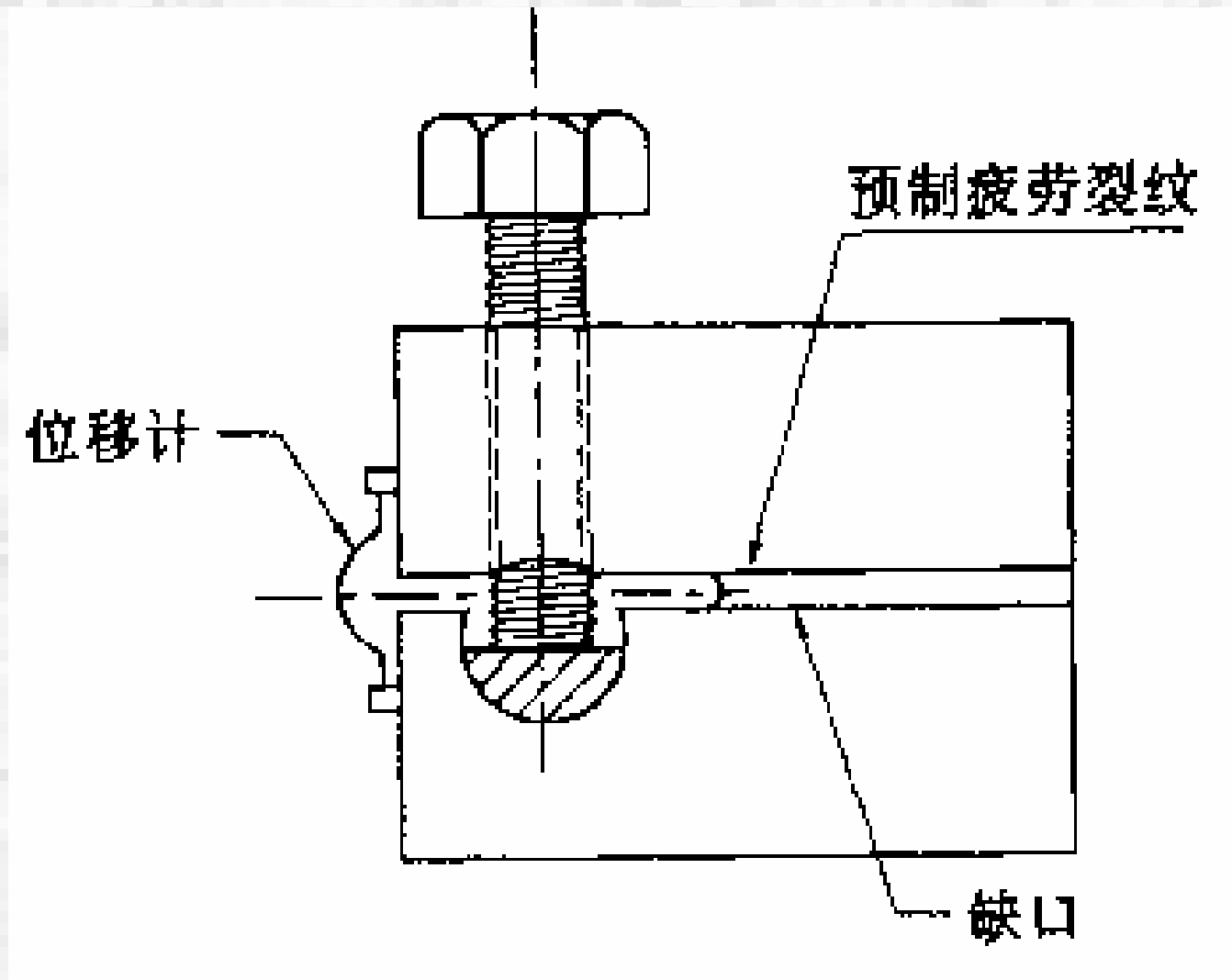


图6-8 恒位移应力腐蚀试验

* 应力强度因子 K_I ：对恒位移试样为：

$$K_I = \frac{Pf\left(\frac{a}{W}\right)}{B\sqrt{W}} \quad (6-7)$$

式中 P 为施加载荷； a 为裂纹长度，即从加载螺钉中心线至裂纹顶端的距离； B 和 W 为试样的厚度和宽度； $f(a/W)$ 为形状因子函数：

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = 30.96\left(\frac{a}{W}\right)^{1/2} - 195.8\left(\frac{a}{W}\right)^{3/2} + 730.96\left(\frac{a}{W}\right)^{5/2} - 1186.3\left(\frac{a}{W}\right)^{7/2} + 754.6\left(\frac{a}{W}\right)^{9/2}$$

(6-8)

* 试验步骤：（1）先用螺钉加载到所需的位移 δ ，然后放入到特定的介质中，定期测量试样表面的裂纹长度，由此获得 $a-t$ 曲线，作 $a-t$ 曲线的切线，就得 da/dt 。同时把这个 a 值代入式(6-7)就可获得相应的 K_I 值，这样即可绘制出 $da/dt - K_I$ 曲线。

（2）待裂纹完全停止扩展后，取出试样，并精确地测出止裂后的裂纹长度 a_c ，代入式(6-7)就可得到临界应力场强度因子 K_{ISCC} 。

* 两种方法的比较：

恒载荷试验：所需试样多，试验装置复杂， K_{ISCC} 测量准确。

恒位移试验：一个试样，所需时间较长。

3) 裂纹试样的评价指标

(a) 临界应力强度因子 K_{ISCC}

断裂时间 t_f 随应力强度因子 K_I 的降低而增加；当 K_I 值降低到某一临界值时，应力腐蚀断裂实际上就不发生了。这时的 K_I 值称为应力腐蚀破裂的门槛值，以 K_{ISCC} 表示。

- (1) 当 $K_I < K_{ISCC}$ 时，在应力作用下，材料或零件可以长期在腐蚀环境中安全使用而不发生破坏。
- (2) 当 $K_{ISCC} < K_I < K_{IC}$ 时，在腐蚀性环境和应力共同作用下，裂纹呈亚临界扩展；随着裂纹不断增长，裂纹尖端的 K_I 值不断增大，达到 K_{IC} 时即发生断裂。
- (3) 当 $K_I > K_{IC}$ 时，加上初始载荷后试样立即断裂。

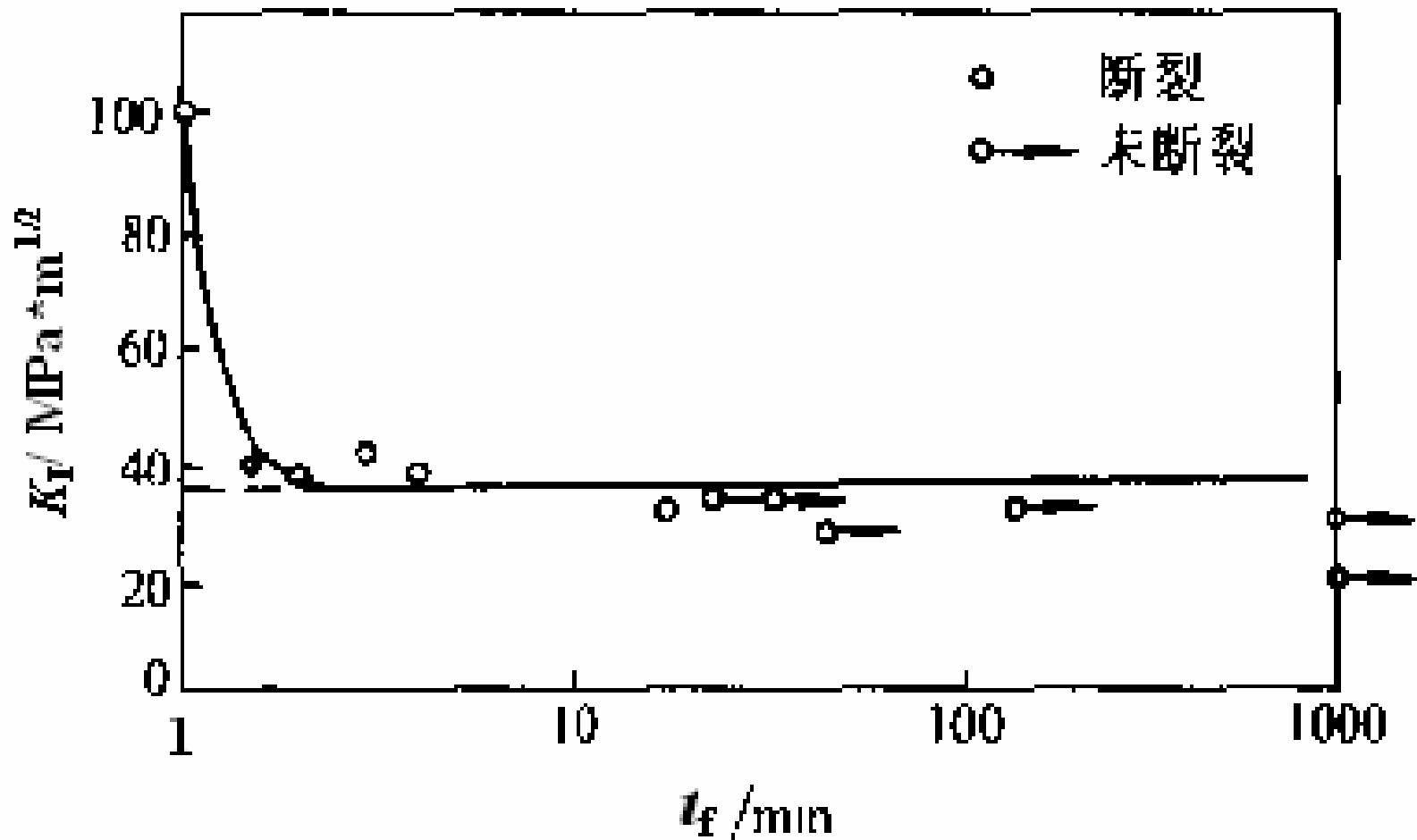


图6-5 断裂时间 t_f 与 K_I 的关系曲线

大多数金属材料，在特定的化学介质中都有一定的门槛值 K_{ISCC} ，如高强度钢和钛合金等。

但有些材料如铝合金，却没有明显的门槛值；其门槛值可定义为在规定的试验时间内不发生腐蚀断裂的上限 K_I 值。一般认为对于这类试验的时间至少要1000小时，在使用这类 K_{ISCC} 数据时必须十分小心。

(b) SCC裂纹扩展速率

当应力腐蚀裂纹尖端的 $K_I > K_{ISCC}$ 时，裂纹就会不断扩展。单位时间内裂纹的扩展量称为应力腐蚀裂纹扩展速率，常用 da/dt 表示。

实验证明， da/dt 与 K_I 有关。在 $\log(da/dt) \sim K_I$ 的坐标图上，其关系曲线如图6-6所示。

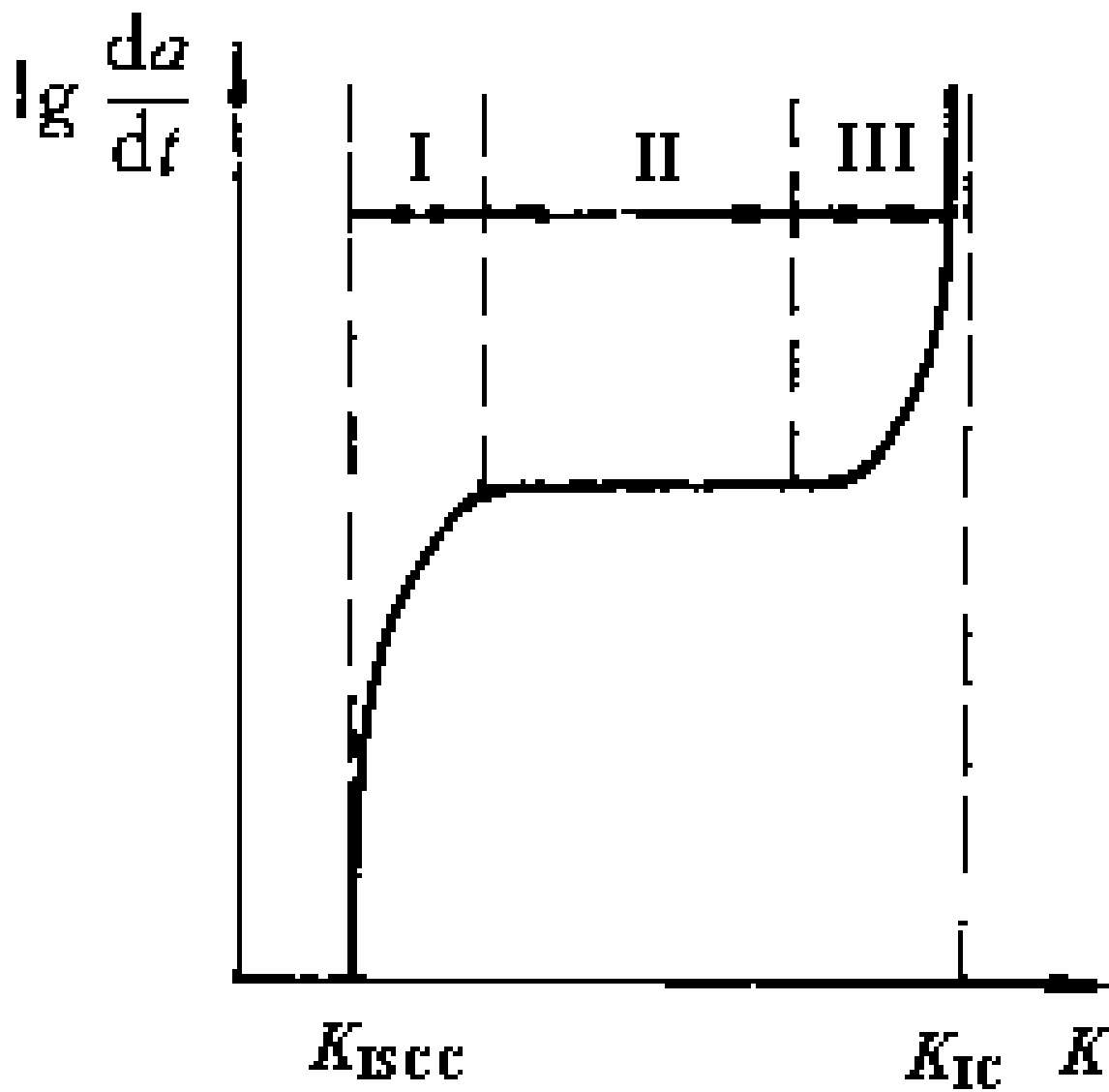


图6-6 裂纹扩展速度 da/dt 与 K_I 的关系

曲线可分为三个阶段：

第I阶段： 当 K_I 刚超过 K_{ISCC} 时，裂纹经过一段孕育期后突然加速扩展， $da/dt-K_I$ 曲线几乎与纵坐标轴平行。

第II阶段： 曲线出现水平线段， da/dt 基本上和应力强度因子 K_I 无关，因为这时裂纹尖端发生分叉现象，裂纹扩展主要受电化学过程控制。

第III阶段： 裂纹长度已接近临界尺寸， da/dt 又随 K_I 值的增加而急剧增大，这时材料进入失稳扩展的过渡区。当 K_I 达到 K_{IC} 时，裂纹便失稳扩展至断裂。

(c) SCC裂纹构件的使用寿命

构件的寿命主要由 $da/dt-K_I$ 曲线上第II阶段决定；
在第II阶段， da/dt 近似为常数，即：

$$\frac{d a}{d t} = A \quad (6-2)$$

裂纹由 a_0 扩展到第II阶段终止时的裂纹长度 a_2 所需的时间为：

$$t_f = \frac{a_2 - a_0}{A} \quad (6-3)$$

其中 a_2 可用第II阶段终止时的应力强度因子来计算：

$$a_2 = \left(\frac{K_{I2}}{Y\sigma} \right)^2 \quad (6-4)$$

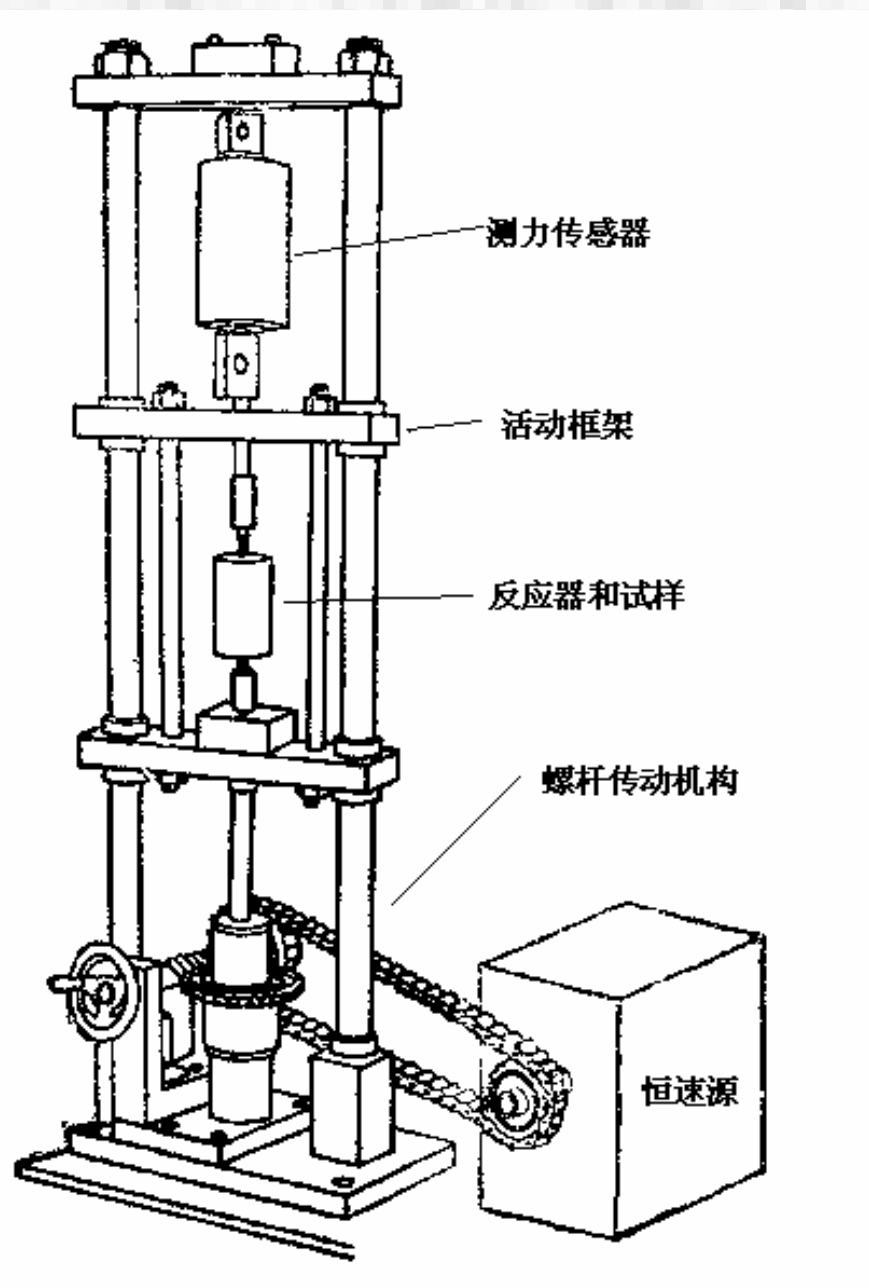
将计算出的 a_2 代入式(6-3)，可计算出构件的寿命。

4) 慢应变速率拉伸试验及其评价方法

* 测试方法:

慢应变速率拉伸实验，是在恒载荷拉伸试验的基础上发展而来的。由于试样承受的恒载荷被缓慢恒定的延伸速率（塑性变形）所取代，加速了材料表面膜的破坏，使应力腐蚀过程得以充分发展，因而试验的周期较短，常用于应力腐蚀破裂的快速筛选试验。典型的拉伸应变速率为 $10^{-4} \sim 10^{-6}/s$ ，试样可用光滑试样，也可用缺口和裂纹试样。

试验时，将试样放入不同温度、电极电位、溶液pH值的化学介质中，在慢应变速率拉伸试验机上，以给定的应变速率进行动态拉伸试验，并同时连续记录载荷（应力）和时间（应变）的变化曲线，直到试样被缓慢拉断。



慢应变速率应力腐蚀试验机

* 评价指标:

- a) 塑性损失: 用惰性介质和腐蚀介质中延伸率 δ 、断面收缩率 ψ (或断裂真应变 ε_f)的相对差值作为应力腐蚀敏感性的度量。
- b) 断裂应力: 惰性介质中的断裂应力和腐蚀介质中断裂应力的相对差值愈大, 应力腐蚀敏感性就愈大。
- c) 断口形貌和二次裂纹: 脆性断口比例愈高, 则应力腐蚀愈敏感。二次裂纹的长度和数量作为衡量应力腐蚀敏感性的参量。
- d) 吸收的能量: 惰性和腐蚀介质中应力-应变曲线下的面积差别愈大, 则应力腐蚀敏感性也就愈大。
- e) 断裂时间: 腐蚀介质和惰性介质中断裂时间的差别愈大, 应力腐蚀敏感性就愈大。

6.1.4 SCC的影响因素

1) 材料因素

* 材料成份

合金比纯金属容易产生SCC。

钢的碳含量不同，SCC敏感性也不同。

* 材料组织

双相黄铜比单相黄铜的SCC敏感性高；奥氏体不锈钢比铁素体不锈钢的SCC敏感性高。

* 材料强度

一般情况下，提高钢的强度将会增加材料的应力腐蚀破坏敏感性。

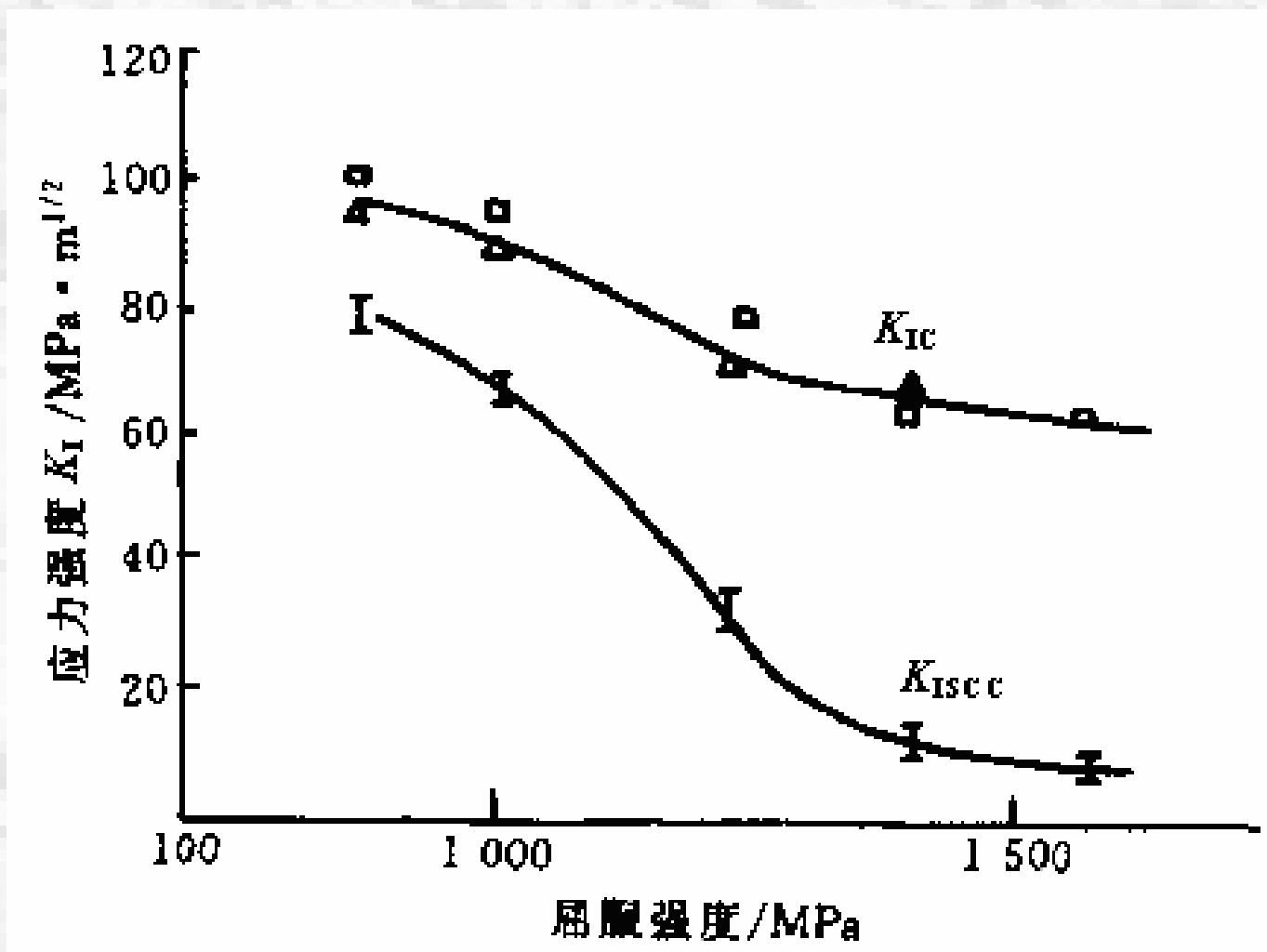


图6-9 40CrNiMo钢在流动海水中的应力腐蚀破裂敏感性与材料强度的关系

2) 环境因素

温度、浓度、pH值等都有影响。

3) 电化学因素

从电位看，应力腐蚀破坏常发生在钝化区与孔蚀区（I区）、钝化区与活化区（II区）的交界处，即表面膜不稳定的区域。

另外，实验还表明应力腐蚀裂纹扩展的速度与施加的阳极溶解电流成良好的正比关系。

$$\frac{da}{dt} = \frac{M}{ZF\rho} i_a \quad (6-9)$$

$$i_a = \frac{dI}{dt} = \frac{ZF\rho}{M} \cdot \frac{da}{dt}$$

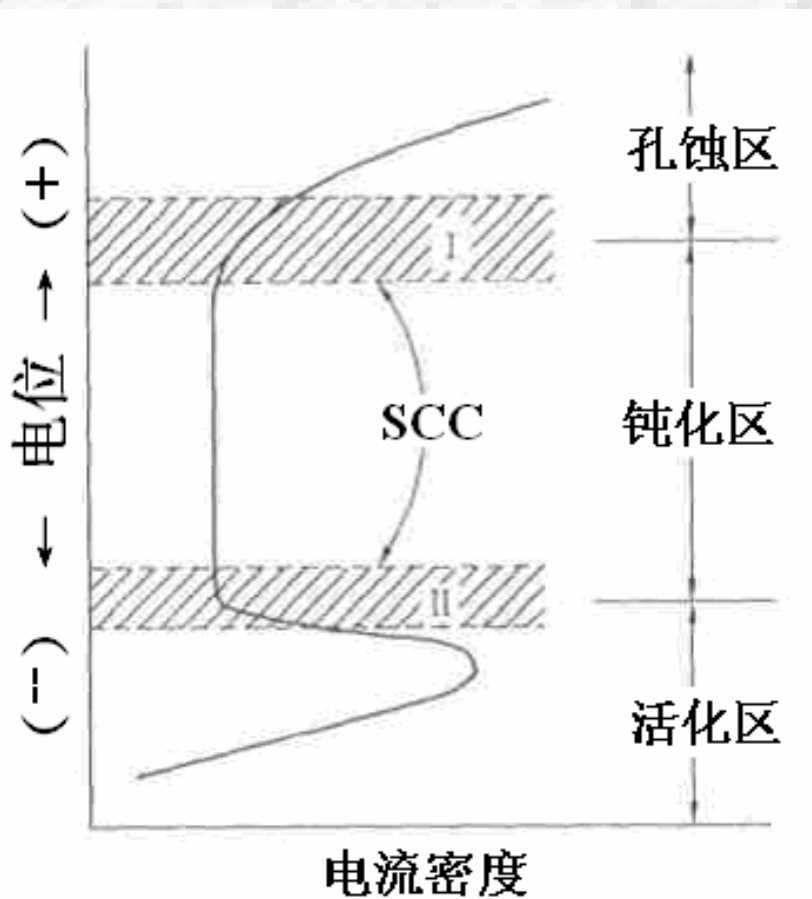


图6-10 材料的应力腐蚀破裂与电位的关系

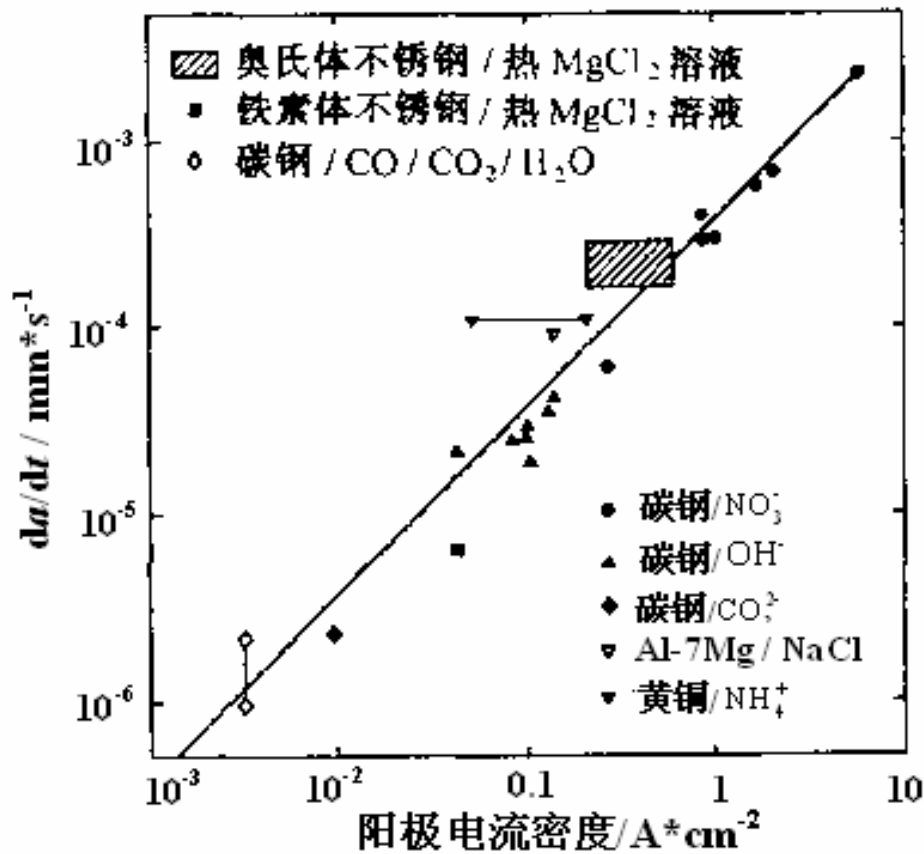


图6-11 裂纹扩展速率与阳极电流密度的关系

6.1.5 应力腐蚀断裂机理

1) 滑移溶解机理

* 金属或合金在腐蚀介质中可能会形成一层钝化膜，应力使膜局部破裂(如位错滑出产生滑移台阶使膜破裂，蠕变使膜破裂或拉应力使沿晶脆性膜破裂)。

* 局部地区(如裂尖)露出无膜的金属，它相对膜未破裂的部位(如裂纹侧边)是阳极相，会发生瞬时溶解。

* 新鲜金属在溶液中会发生再钝化，钝化膜重新形成后溶解(裂纹扩展)就停止，已经溶解的区域(如裂尖或蚀坑底部)由于存在应力集中，因而使该处的再钝化膜再一次破裂，又发生瞬时溶解。

* 膜破裂(滑移、蠕变或脆断)、金属溶解、再钝化过程的循环重复，导致应力腐蚀裂纹的形核和扩展。

2) 择优溶解机理

晶界阳极相择优溶解，应力一方面使溶解形成的裂纹张开，使其它沿晶阳极相进一步溶解；另一方面，应力可使各个被溶解阳极相之间的孤立基体“桥”撕裂或使它的电位下降而被溶解。

3) 介质导致解理机理

一类认为应力作用下特殊离子(如 Cl^-)的吸附能降低表面能，从而导致脆断(应力吸附脆断理论)；另一类认为表面钝化膜或疏松层能阻碍位错的发射，从而使材料由韧变脆。

4) 氢致开裂机理

如果应力腐蚀的阴极反应是 $\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}$ ，原子氢进入金属并富集到足够程度后可能引发脆性断裂。这实际上是在应力腐蚀条件下发生的氢致开裂。

5) 闭塞电池机理

- (1) 在应力和腐蚀介质的共同作用下，金属表面的缺陷处形成微蚀孔或裂纹源。
- (2) 微蚀孔和裂纹源的通道非常窄小，孔隙内外溶液不容易对流和扩散，形成所谓的“闭塞区”。
- (3) 由于阳极反应与阴极反应共存，一方面金属原子变成离子进入溶液， $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$ ；另一方面电子和溶液中的氧结合形成氢氧根离子， $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ 。但在闭塞区，氧迅速耗尽，得不到补充，最后只能进行阳极反应。
- (4) 缝内金属离子水解产生 H^+ 离子，使pH值下降， $\text{Me}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ 。由于缝内金属离子和氢离子增多，为了维持电中性，缝外的 Cl^- 阴离子可移至缝内，形成腐蚀性极强的盐酸，使缝内腐蚀以自催化方式加速进行。

6.1.6 SCC的防止措施

1) 降低或消除应力

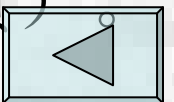
- a) 改进结构设计，避免或减少局部应力集中；
- b) 进行消除应力处理；
- c) 按照断裂力学进行结构设计。

2) 控制环境

- a) 改善材料使用条件 (避免在SCC敏感介质中使用)
- b) 加入缓蚀剂
- c) 保护涂层 (隔离材料与腐蚀介质间的接触)
- d) 电化学保护

3) 改善材质

- a) 正确选材
- b) 开发耐应力腐蚀或 K_{ISCC} 较高的新材料
- c) 改进冶炼和热处理工艺 (改变组织和减少杂质)



6.2 氢致断裂

由于氢原子很小，氢很容易在各种金属与合金的晶格中移动。氢的渗入对金属与合金的性能产生许多有害的影响，因此金属中的氢是一种有害元素，只须极少量的氢如0.0001%(质量分数)即可导致金属变脆。

在氢和应力的共同作用而导致材料产生脆性断裂的现象，称为氢脆或氢致断裂 (HE或HIC)。

6.2.1 金属中的氢

1) 氢的来源:

可分为“内含的”和“外来的”两种。

* 内含的氢: 材料在冶炼、热加工、热处理、焊接、电镀、酸洗等制造过程中吸收的氢。

* 外来的氢: 材料原先不含氢或含氢极微, 但在有氢的环境中服役时从含氢环境介质中吸收的氢。

2) 氢的存在形式:

* 氢以间隙原子状态、固溶在金属中形成固溶体。

在室温下氢在一般金属中的溶解度很低, 约为 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 。氢在固溶体中的分布是不均匀的, 常在各种缺陷处富集。

* 在金属(如V、Nb、Ti、Zr、Hf)中, 形成氢化物。

* 以氢分子状态存在, 形成内部空洞或表面“白点”。

6.2.2 氢致断裂的类型和特征

由于氢在材料中存在的状态不同及其氢与金属交互作用性质的不同，氢可通过不同的机制使材料脆化：

1) 氢气压力引起的开裂

随着冷却过程中温度的降低，氢从固溶体中析出。如果过饱和的氢来不及扩散逸出，便在钢中的缺陷处聚集并结合成氢分子。此时，氢的体积发生急剧膨胀，局部压力逐渐增高，将钢局部撕裂而形成微裂纹。这种微裂纹的断面呈圆形或椭圆形斑点，颜色为银白色，故称为**白点**。在钢的纵向剖面上，白点呈发纹状，所以又称为**发裂**。

* 影响因素：钢的化学成分和组织结构对白点的形成有很大的影响；奥氏体钢对白点不敏感，而在合金结构钢和合金工具钢中容易形成白点。

钢中存在内应力时，会加剧白点倾向。

* 防止措施：

可通过精炼除气，锻后缓冷、等温退火或焊前烘烤焊条等工艺方法，以及在钢中加入稀土或其他微量元素等方法，降低钢中的含氢量。

2) 氢蚀

在高温高压下，氢与钢中的固溶体或渗碳体发生如下的反应：



反应所生成的甲烷气体，也可以在钢中形成高压，并导致钢材的塑性大幅度降低，这种现象称为**氢蚀**。

* 特点：

(a) CH_4 气泡的形成必须依附于钢中夹杂物或第二相质点，而这些第二相质点往往存在于晶界上，因此氢蚀脆化裂纹往往沿晶界发展，形成晶粒状断口。

(b) CH_4 的形成和聚集到一定的量，需要一定的时间，因此氢蚀过程存在孕育期，并且温度越高，孕育期越短。

(c) 钢发生氢蚀的温度为 $300\sim 500^\circ\text{C}$ ，低于 200°C 时不发生氢蚀。

* 防止措施:

(a) 降低钢中的含碳量，可减少形成 CH_4 中的碳供应。

(b) 加入铬、钼、钛或钒等碳化物形成元素，使其形成的稳定碳化物不易分解，可以延长氢蚀的孕育期。

(c) 球化处理和消除加工应力，降低钢的氢蚀倾向。

3) 氢化物脆性

对于IVB或VB族金属(如纯钛、 α -钛合金、镍、钒、锆、铌及其合金), 由于它们与氢有较大的亲和力, 极易生成脆性氢化物, 使材料的塑性、韧性降低, 产生脆化。

* 分类:

(1) 第一类氢脆: 当熔融金属冷凝时, 由于溶解度的降低, 氢自固溶体中析出, 并与基体金属化合生成了氢化物。这种由于预先存在氢化物所引起的脆性属于第一类氢脆。

(2) 第二类脆性：合金中原有的氢含量较低，不足以形成氢化物；但当受到应力作用时，氢将向拉应力区或裂纹前沿聚集、一旦达到足够浓度，过饱和氢将从固溶体中析出并形成氢化物。由于应力感生氢化物所引起的脆化，属于第二类氢脆。

* 特点：

(1) 金属材料对氢化物造成的氢脆敏感性，随温度降低及试样缺口的尖锐程度增加而增加。

(2) 裂纹常沿氢化物与基体的界面发生，因此在断口上常可以发现氢化物。

(3) 氢化物的形状和分布对脆性也有明显的影响。

4) 氢致滞后断裂

当高强度钢或钛合金受到低于屈服强度的静载荷作用时，材料中原来存在的或从环境介质中吸收的原子氢将向拉应力高的部位扩散形成氢的富集区。经过一段孕育期后，当氢的富集达到临界值时，会在金属内部，特别是在三向拉应力区形成裂纹，裂纹逐步扩展，最后突然发生脆性断裂。

由于氢的扩散需要一定的时间，加载后要经过一定时间才断裂，所以称为**氢致滞后断裂**。

氢致滞后断裂的特点：

- a) 只在一定温度范围内出现，如高强钢在室温下最敏感；
- b) 提高应变速率，材料对氢脆的敏感性降低；

- c) 能显著降低金属材料的断后伸长率，但含氢量超过一定数值后，断后伸长率不再变化；而断面收缩率则随含氢量的增加不断下降，且材料强度越高，下降越剧烈；
- d) 高强度钢的氢致滞后断裂具有可逆性。

6.2.3 氢致滞后断裂的机理

氢致滞后断裂过程可分为三个阶段，即孕育阶段、裂纹亚稳扩展阶段及失稳扩展阶段。

- a) 孕育阶段:氢原子进入钢中、氢在钢中迁移和氢的偏聚；这三个步骤都需要时间，这就是氢致滞后断裂的孕育阶段。

b) 裂纹形核: 在外加应力作用下, 氢原子将迁移到位错线附近的拉应力区, 形成氢气团; 气团随位错运动, 但又落后一定距离。因此气团对位错起“钉扎”作用, 产生局部应变硬化。当运动着的位错与氢气团遇到障碍(如晶界)时, 便产生位错塞积, 同时造成氢原子在塞积区聚集。如应力足够大, 则在位错塞积的端部形成较大的应力集中, 由于不能通过塑性变形使应力松弛, 于是便形成裂纹。

c) 裂纹扩展: 在外加应力作用下, 金属中已形成裂纹的尖端是三向拉应力区, 因而氢原子易于通过位错运动向裂纹尖端区域聚集, 氢原子一般偏聚在裂纹尖端塑性区与弹性区的交界面上。当氢的偏聚再次达到临界浓度时, 便使这个区域明显脆化而形成新裂纹, 新裂纹与原裂纹的尖端相汇合, 裂纹便扩展一段距离, 随后又停止。

d) 扩展直至断裂：再孕育、再扩展；最后当裂纹经亚稳扩展达到临界尺寸时便失稳扩展而断裂。

因此氢致裂纹的扩展方式是步进式，这是与应力腐蚀裂纹渐进式的扩展方式不同。

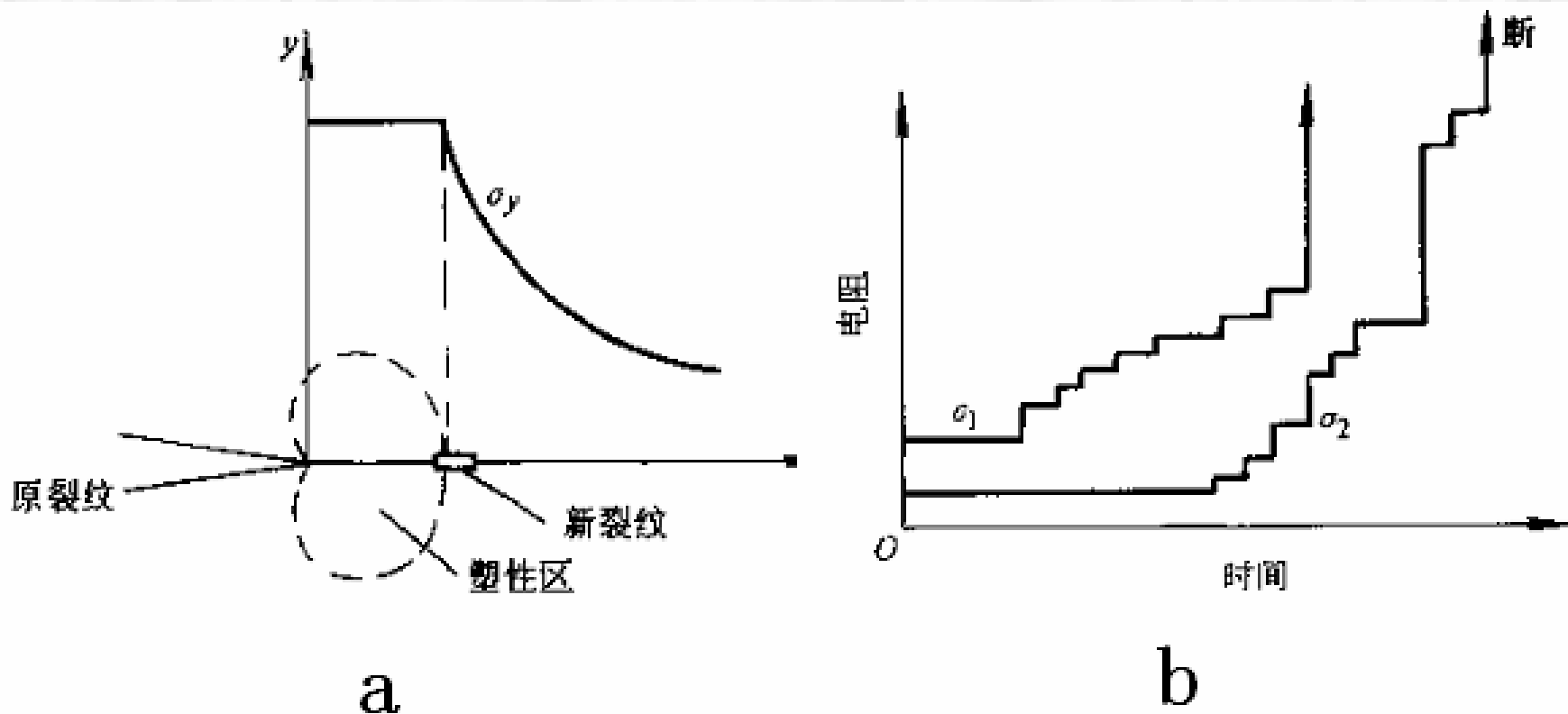


图6-12 氢致裂纹的扩展过程和扩展方式

(a) 氢致裂纹扩展过程；(b) 裂纹扩展过程中电阻的变化

6.2.4 氢致断裂与应力腐蚀断裂的关系

应力腐蚀与氢致延滞断裂都是由于应力和化学介质共同作用而产生的延滞断裂现象，两者关系十分密切。

氢致断裂与应力腐蚀相比，其特点表现在：

- a) 产生应力腐蚀时总是伴随有氢的析出，析出的氢又易于形成氢致延滞断裂。两者区别在于应力腐蚀为阳极溶解过程（图6-13a），形成阳极活性通道而使金属开裂，而氢致滞后断裂为阴极吸氢过程(图6-13b)。

可用阴（阳）极极化的方法，判断属于SCC还是HE。施加阳极电流而使断裂时间缩短的为SCC；施加阴极电流而使断裂时间缩短的为HE。

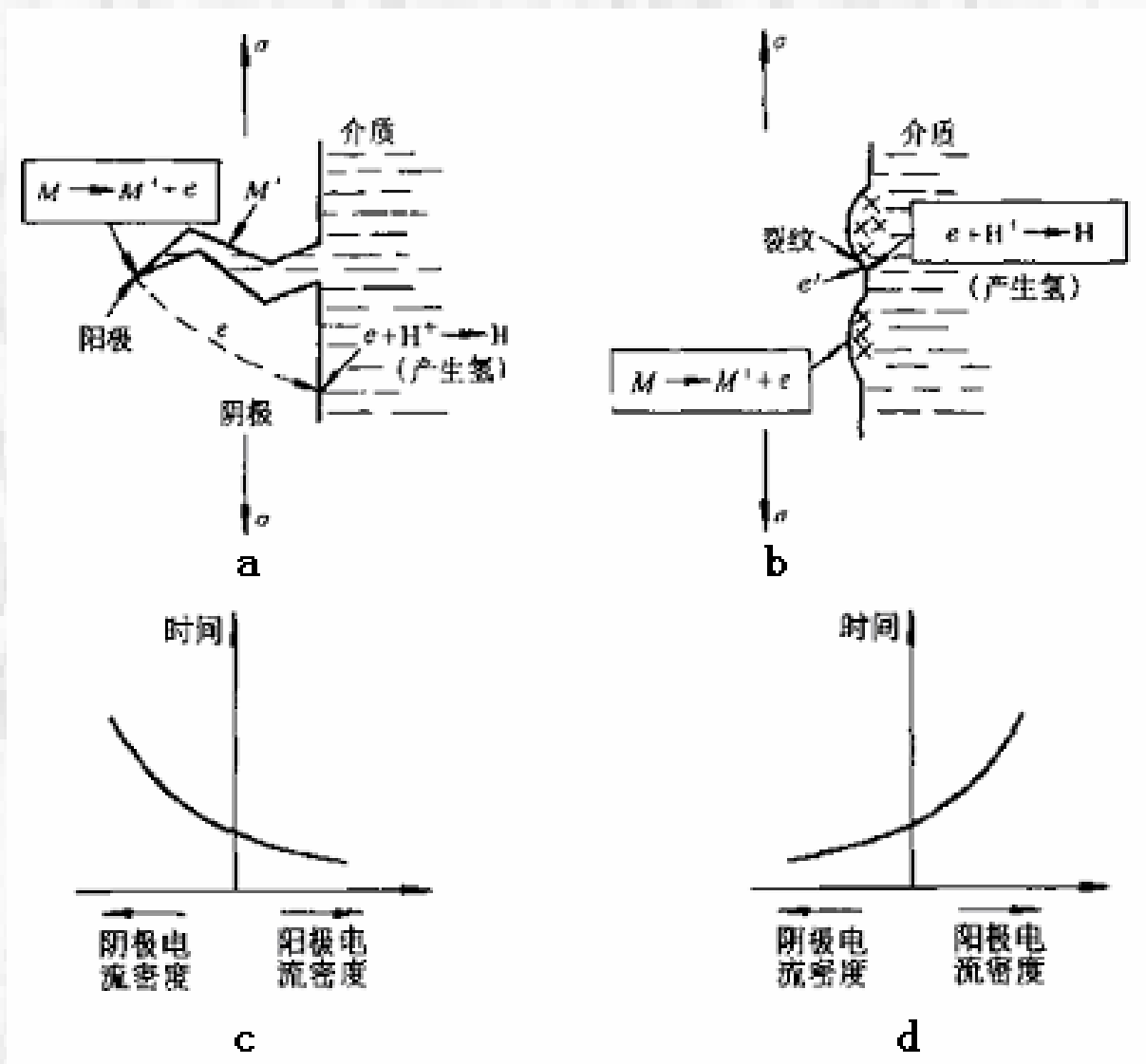


图6-13 应力腐蚀与氢致滞后断裂电化学原理的比较
 (a)、(c) 应力腐蚀断裂；(b)、(d) 氢致滞后断裂

- b) 在强度较低的材料中，或者虽为高强度材料但受力不大时，氢致开裂的断裂源不在表面，而是在表面以下的某一深度处。
- c) 氢致断裂的主裂纹没有分枝，这与应力腐蚀裂纹是截然不同的（表6-2）。
- d) 氢脆断口一般较光亮，没有腐蚀产物或腐蚀产物的量很少。
- e) 大多数的氢脆断裂(氢化物型氢脆除外)，都表现出对温度和形变速率有强烈的依赖关系。

表6-2 钢的应力腐蚀与氢致滞后断裂断口形貌的比较

类型	断裂源位置	断口宏观特征	断口微观特征	二次裂纹
应力腐蚀	肯定在表面，无一例外，且常在尖角、划痕、点蚀坑等拉应力集中处	脆性、颜色较暗，甚至呈黑色，和最后静断区有明显界限，断裂源区颜色最深	一般为沿晶断裂，也有穿晶解理断裂。有较多腐蚀产物，且有特殊的离子如氯、硫等。断裂源区腐蚀产物最多	较多或很多
氢致滞后断裂	大多在表皮下，偶尔在表面应力集中处，且随外应力增加，断裂源位置向表面靠近	脆性，较光亮，刚断开时没有腐蚀，在腐蚀性环境中放置后，受均匀腐蚀	多为沿晶断裂，也会出现穿晶解理或准解理断裂。晶界面上常有大量撕裂棱，个别地方有韧窝，若未在腐蚀环境中放置，一般无腐蚀产物	没有或极少

6.2.5 氢致断裂的测试与评价

研究氢脆的试验方法，与应力腐蚀基本相同。

评价指标：

- 1) 临界应力 σ_c ：对光滑试样，加上一定的应力，并在相同的电流密度下动态充氢，然后测定试样发生氢致滞后断裂的时间，建立 $\sigma-t$ 曲线，从而确定氢致滞后断裂的临界应力 σ_c 。
- 2) 裂纹扩展速率：对预裂纹试样，可在电解阴极充氢或气体充氢条件下，测定裂纹扩展速率 da/dt 与应力强度因子 K_I 的关系曲线，如图6-14所示。

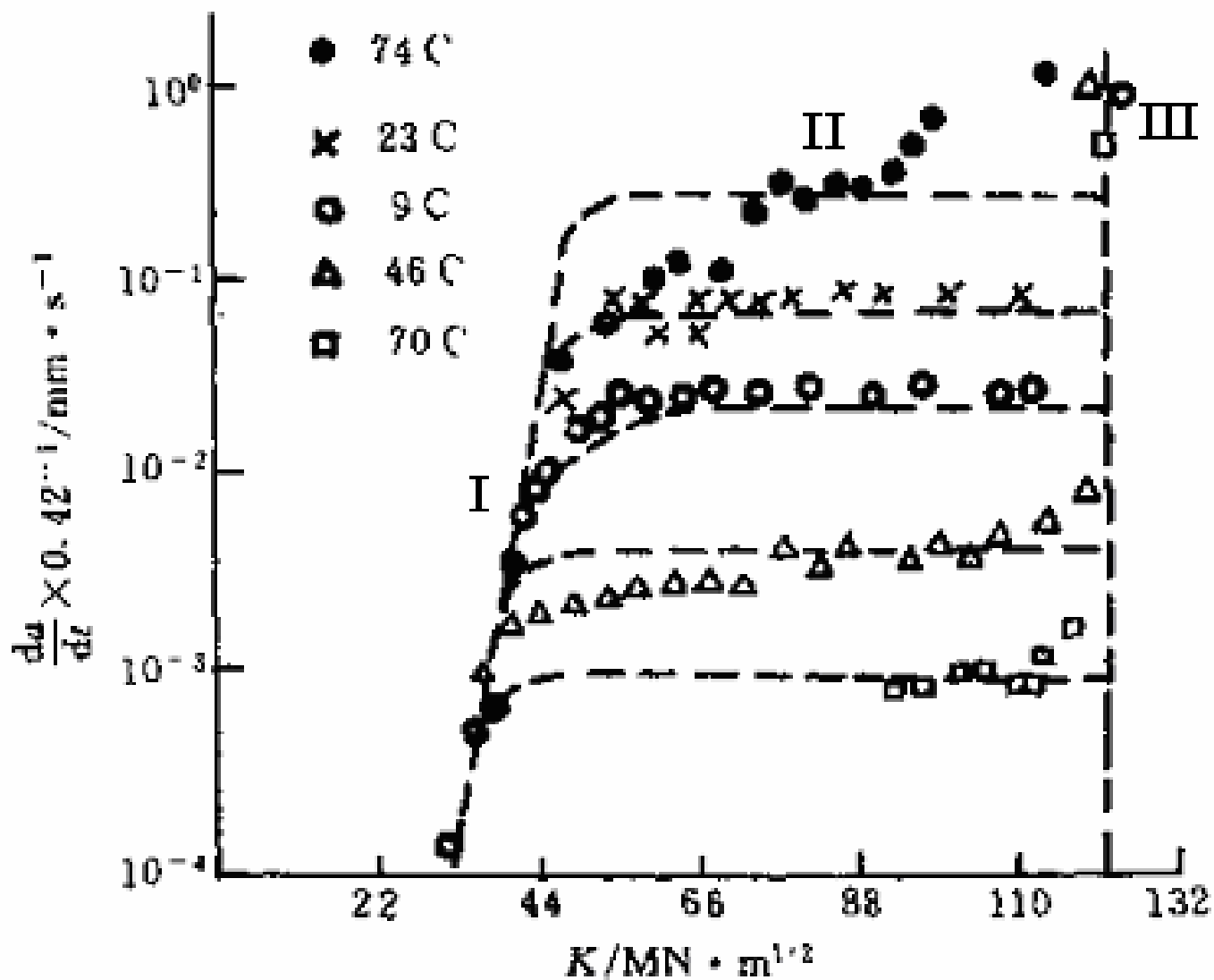


图6-14 温度对钛合金裂纹扩展速率的影响

氢致滞后断裂的裂纹扩展也分为三个阶段：

第I阶段：与温度无关，受力学因素和介质因素的影响较大。将第I阶段外延，可得到氢致开裂的门槛值 K_{IHth} ；

第II阶段：与 K_I 无关， da/dt 保持为常数，主要决定于氢原子在基体中的扩散速率；

第III阶段：裂纹已进入非稳定扩展阶段，受力学因素及温度的影响较大。

裂纹体在环境介质作用下的服役时间，可由第II阶段的 da/dt 进行计算。

3) 断面收缩率：材料的氢脆敏感性也可用光滑试样充氢前后拉伸试验中断面收缩率的变化来表示：

$$I = \frac{\psi_0 - \psi_H}{\psi_0} \times 100\% \quad (6-10)$$

其中 ψ_0 和 ψ_H 分别为不含氢和含氢试样的断面收缩率。

4) 断裂比功：也有人提出用充氢前后试样断裂比功(即真应力-应变曲线下的面积)的变化来反映材料的氢脆敏感性。

6.2.6 氢致断裂的防护措施

a) 环境因素

阻止氢进入材料的通道，如表面涂层或加入抑制剂等。

b) 力学因素

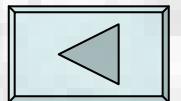
消除残余拉应力。

c) 材料因素

消除夹杂物；

降低钢的强度；

改变钢的组织：敏感性递增顺序为：球状P、片状P、回火M或B、未回火M。



6.3 腐蚀疲劳断裂

6.3.1 概述

1) 定义：材料或零件在交变应力和腐蚀介质的共同作用下造成的失效，称做**腐蚀疲劳断裂 (CFC)**。

2) 实例：船舶的推进器、海洋平台的构架、压缩机和燃气轮机叶片、化工的泵轴、油田开采设备等。

3) 分类：

环境介质不同，材料的疲劳寿命也有很大的差异。

* **纯机械疲劳或大气疲劳**：材料在真空、惰性气体或普通大气介质中的疲劳。

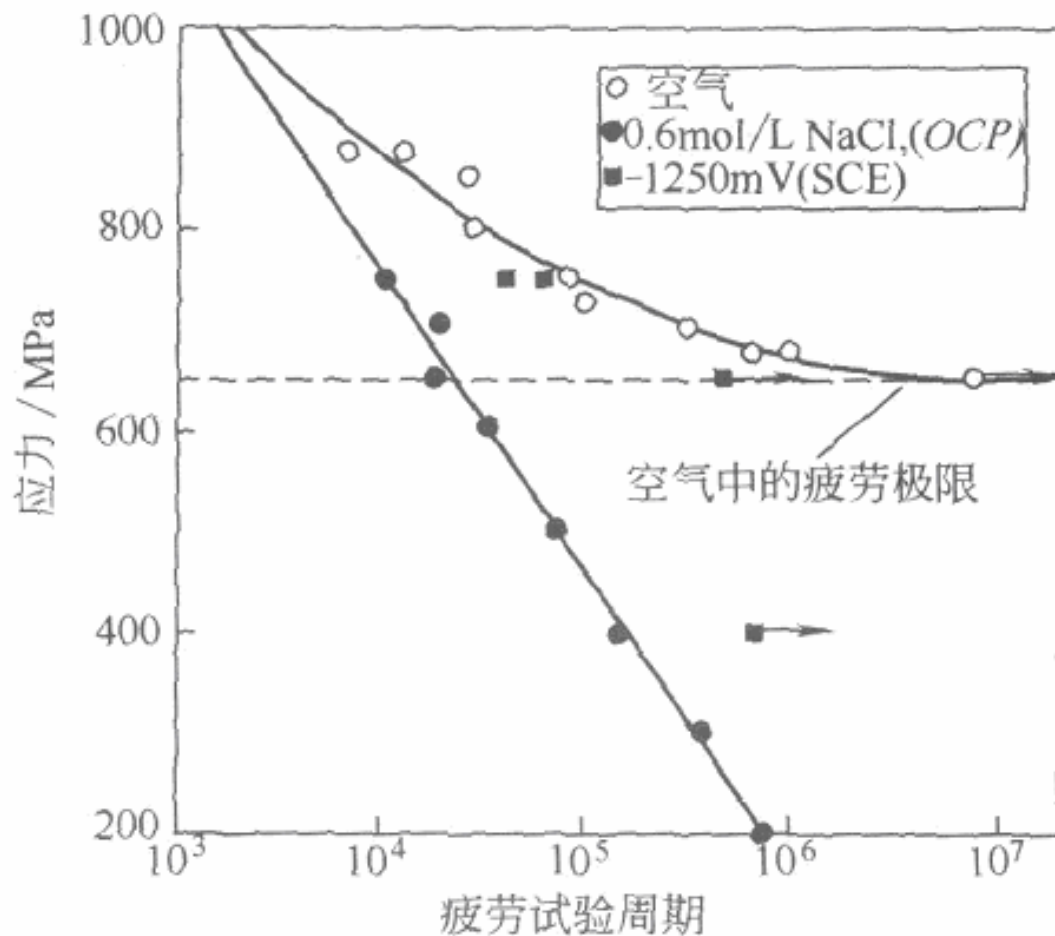


图6-15 高强钢在空气、0.6mol/L NaCl溶液开路电位(OCP)和-1250mV(SCE)下的S-N曲线

*水介质中的腐蚀疲劳

与纯机械疲劳相比，在具有以下的特点：

- (1) 在腐蚀疲劳的 $S\sim N$ 曲线上，没有像大气疲劳那样具有水平线段，即不存在无限寿命的疲劳极限值。
- (2) 腐蚀疲劳极限与静强度之间没有直接的关系。提高材料的静强度对材料在腐蚀介质中疲劳抗力的贡献较小。
- (3) 在大气环境中，当加载频率小于1000Hz时，频率对疲劳极限基本上无影响。但腐蚀疲劳对加载频率十分敏感，频率越低，疲劳强度与寿命也越低。
- (4) 腐蚀疲劳条件下裂纹极易萌生，故裂纹扩展是疲劳寿命的主要组成部分。而大气环境下，光滑试样的裂纹萌生是疲劳寿命的主要部分。

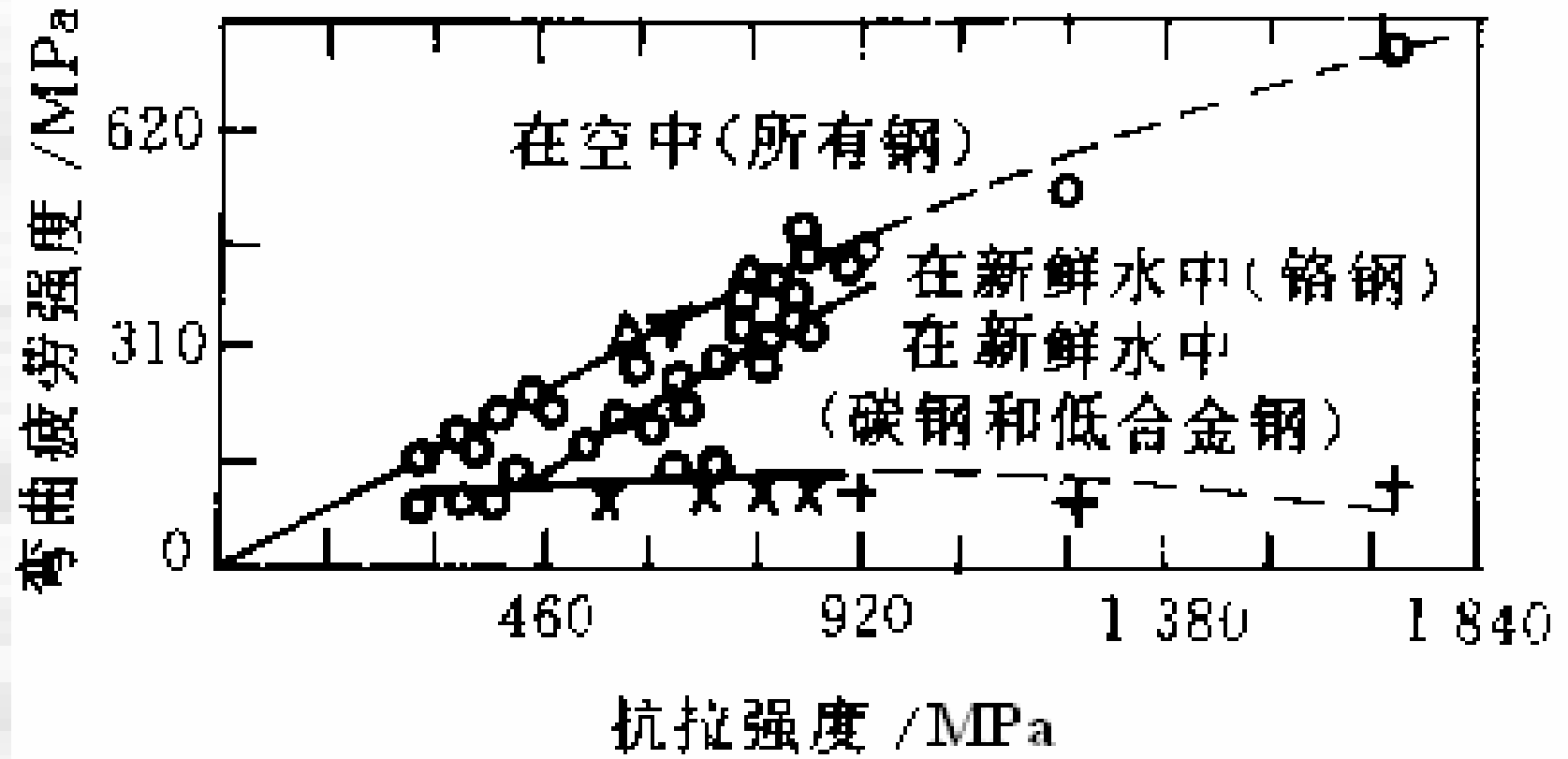


图6-16 钢在空气和新鲜水中的弯曲疲劳强度

与应力腐蚀（静、拉应力）相比，腐蚀疲劳（交变应力）有如下特点：

- (1) 应力腐蚀是在特定的材料与介质组合下才发生的，而腐蚀疲劳却没有这个限制，它在任何腐蚀性的介质中均会出现。
- (2) 在应力腐蚀中，材料存在临界应力强度因子 K_{ISCC} 。当外加应力强度因子 $K_I < K_{ISCC}$ 时，材料不会发生应力腐蚀裂纹扩展。但对腐蚀疲劳，即使 $K_{max} < K_{ISCC}$ ，疲劳裂纹仍会扩展。
- (3) 应力腐蚀破坏时，只有一两个主裂纹，且主裂纹上有分支裂纹；而在腐蚀疲劳断口上，有多处裂纹源，裂纹很少或没有分叉情况。
- (4) 在一定的介质中，应力腐蚀裂纹尖端的溶液酸度是较高的，总是高于整体环境的平均值。而在腐蚀疲劳的交变应力作用下，裂纹能不断地张开与闭合，促使介质的流动，所以裂纹尖端溶液的酸度与周围环境的平均值差别不大。

6.3.2 腐蚀疲劳断裂的机制

1) 阳极滑移溶解机制

交变应力导致金属变形的不均匀性。在变形区发生强烈的滑移，出现了滑移台阶。

在交变应力上升的过程中，由于滑移台阶露出了新鲜表面，此新鲜表面的原子比内部原子具有较高的活性，将在腐蚀介质中将被优先溶解。

在交变应力下降的过程中，金属发生反向滑移。但由于在应力增大过程中暴露于腐蚀介质的滑移台阶已被优先溶解，因而不能闭合。

这样在反复交变载荷作用下，滑移台阶的不断溶解，促进了腐蚀疲劳裂纹的形成和发展。

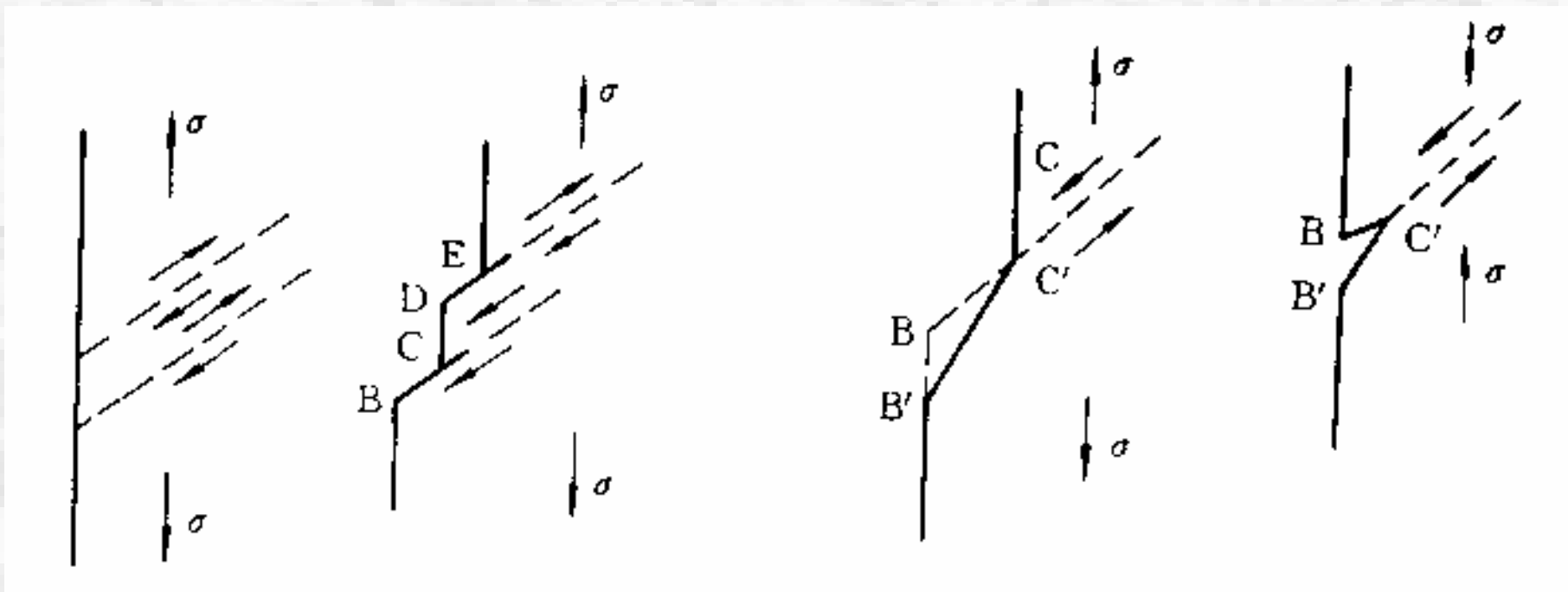


图6-17 腐蚀疲劳的阳极滑移溶解示意图

(a)局部应变区；(b)生成滑移台阶；(c)滑移台阶溶解生成新表面；(d)形成裂纹

(2) 孔蚀形成裂纹机理

金属在腐蚀介质的作用下在表面形成点蚀坑，由于蚀坑的缺口效应使坑底成为腐蚀疲劳的起裂点。

这个机制很好地说明了腐蚀疲劳具有多源的特点，但人们发现在不产生孔蚀的介质中，腐蚀疲劳仍然可能发生。说明孔蚀虽然会促进腐蚀疲劳的发展，但并不是腐蚀疲劳的唯一决定原因。

(3) 表面膜破坏机理

当材料表面暴露在腐蚀介质中时，表面将形成一层保护膜。在外加循环交变载荷的作用下，表面膜会发生破裂。在膜的破裂处将暴露出新鲜的材料表面而成为微阳极，但其周围则为氧化膜覆盖的阴极区，从而产生电化学溶解。于是在交变载荷和介质的共同作用下，导致腐蚀疲劳裂纹的形成和扩展。

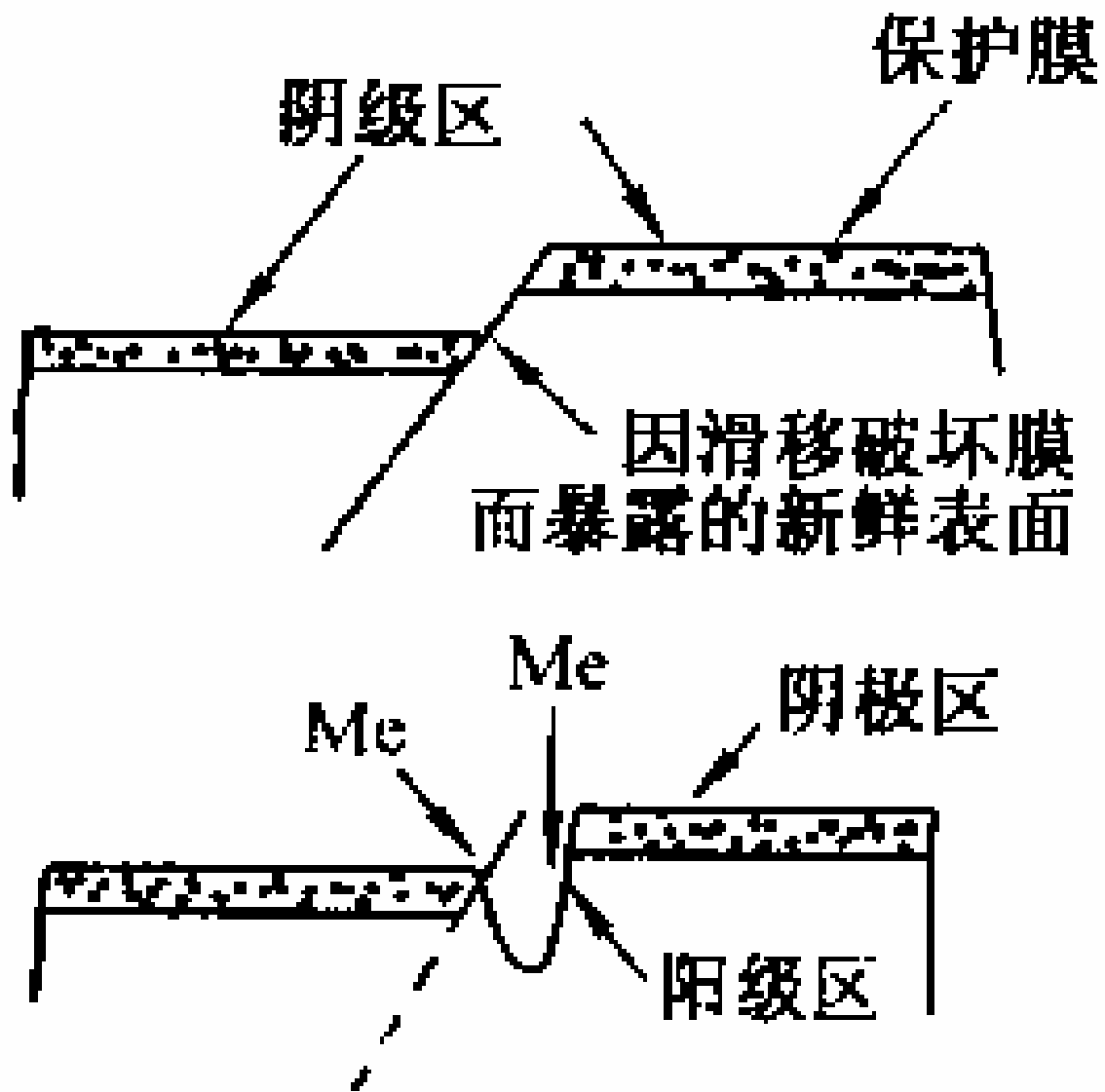


图6-18 表面膜破裂形成裂纹

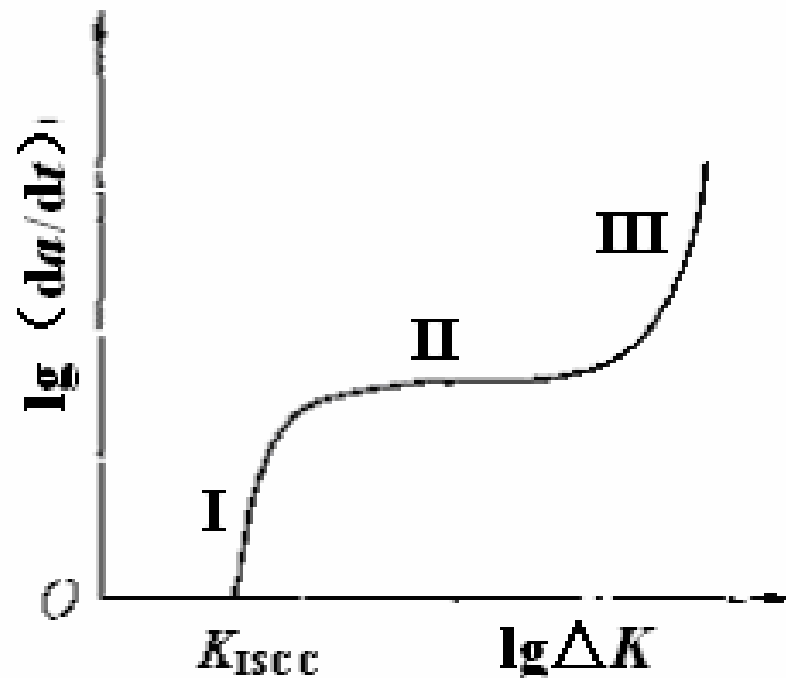
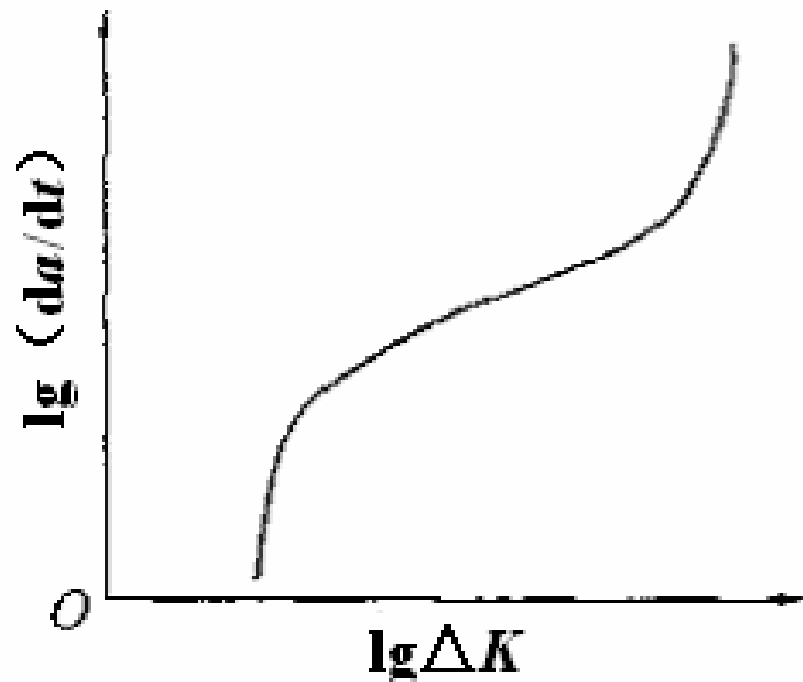
(4) 化学吸附机制

在金属与介质接触交界处，由于吸附了表面活性物质，使金属表面的键合强度削弱。于是在交变载荷作用下，表面滑移带的产生和微裂纹的扩展均变得非常容易，由此导致了腐蚀疲劳。

6.3.3 腐蚀疲劳裂纹的扩展速率

由于腐蚀疲劳断裂的特点是裂纹萌生较快，而裂纹扩展期相对较长（约占疲劳寿命的90%），因此研究疲劳裂纹的扩展规律是非常很重要的。

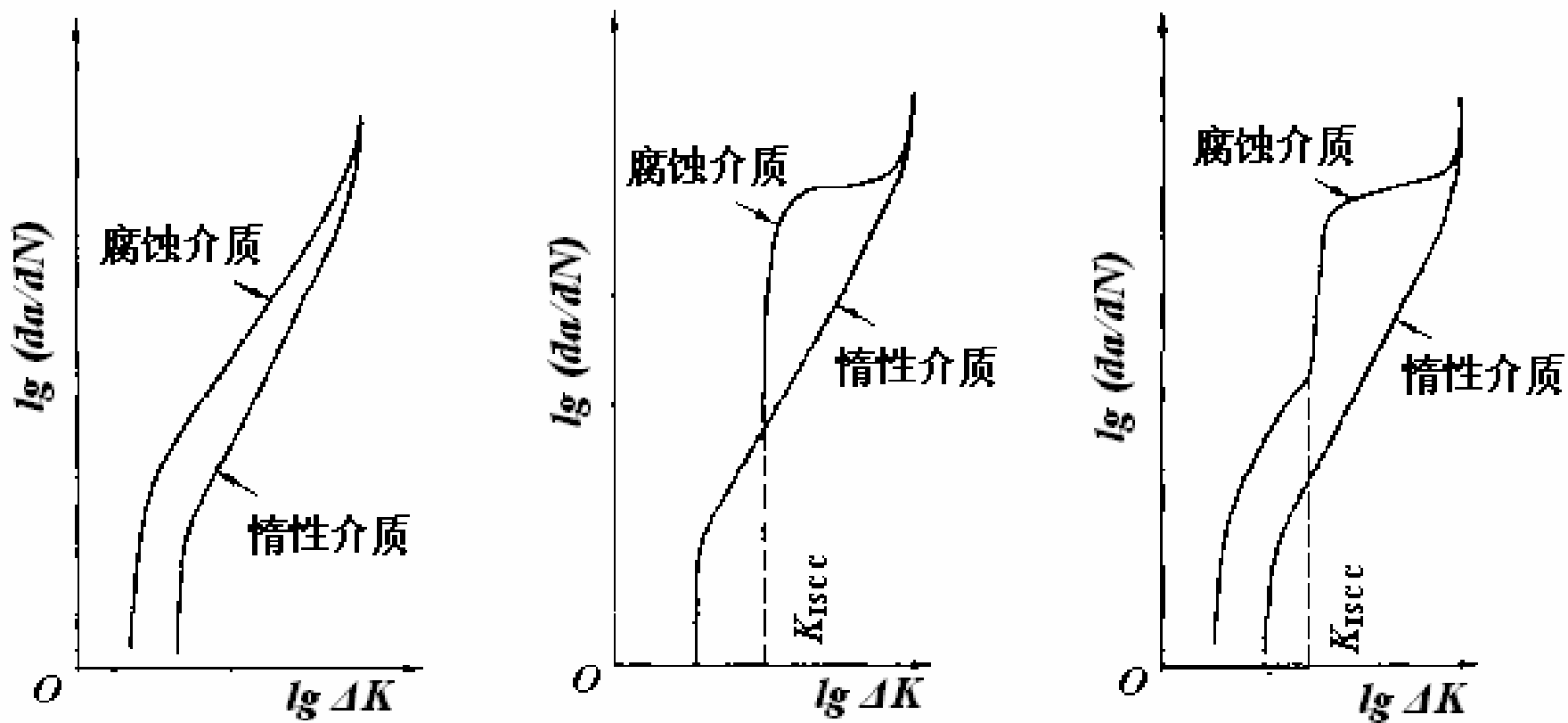
腐蚀疲劳裂纹的扩展速率，可通过与纯机械疲劳、应力腐蚀断裂下裂纹扩展速率的对比来描述。



(a) 纯机械疲劳

(b) 应力腐蚀断裂

图6-19 纯机械疲劳和应力腐蚀断裂下裂纹的扩展速率



a) 真腐蚀疲劳型; b) 应力腐蚀疲劳型; c) 混合型腐蚀疲劳型

图6-20腐蚀疲劳裂纹扩展的基本类型速率

根据腐蚀与疲劳相互作用的情况，可分为如下三种类型的腐蚀疲劳裂纹扩展行为：

- 1) 第一类为真腐蚀疲劳，此情况下的腐蚀疲劳曲线与纯机械疲劳类似；
- 2) 第二类是应力腐蚀的疲劳行为，它是机械疲劳和应力腐蚀开裂的简单叠加；
- 3) 第三类是由真腐蚀疲劳和应力腐蚀疲劳结合起来产生的混合型腐蚀疲劳。

腐蚀疲劳裂纹的扩展速率的预测：

1) 线性叠加模型：腐蚀疲劳裂纹扩展是纯机械疲劳(惰性环境中)和应力腐蚀开裂两个过程的线性叠加：

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF} = \left(\frac{da}{dN}\right)_{SCC} + \left(\frac{da}{dN}\right)_F \quad (6-11)$$

其中 $\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF}$ 为腐蚀疲劳裂纹扩展速率； $\left(\frac{da}{dN}\right)_F$ 为纯机械疲劳裂纹的扩展速率； $\left(\frac{da}{dN}\right)_{SCC}$ 为一次应力循环下应力腐蚀裂纹的扩展量，如循环一次的时间周期为 τ ($\tau=1/f$)则有：

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{SCC} = \int_{\tau} \left(\frac{da}{dt}\right)_{SCC} dt \quad (6-12)$$

2)竞争模型: 腐蚀疲劳裂纹扩展是疲劳和应力腐蚀裂纹扩展相互竞争的结果。腐蚀疲劳裂纹扩展速率等于两者中裂纹扩展速率高的那个, 而不是它们的线性叠加。

6.3.4 腐蚀疲劳的影响因素

1) 环境因素

在空气介质中, 氧和水蒸气是引起腐蚀的主要成分, 因而能很大程度地降低材料的腐蚀疲劳强度。

另外, 溶液的温度、氧含量和pH值等, 都会对腐蚀疲劳裂纹的扩展速率有很大的影响。

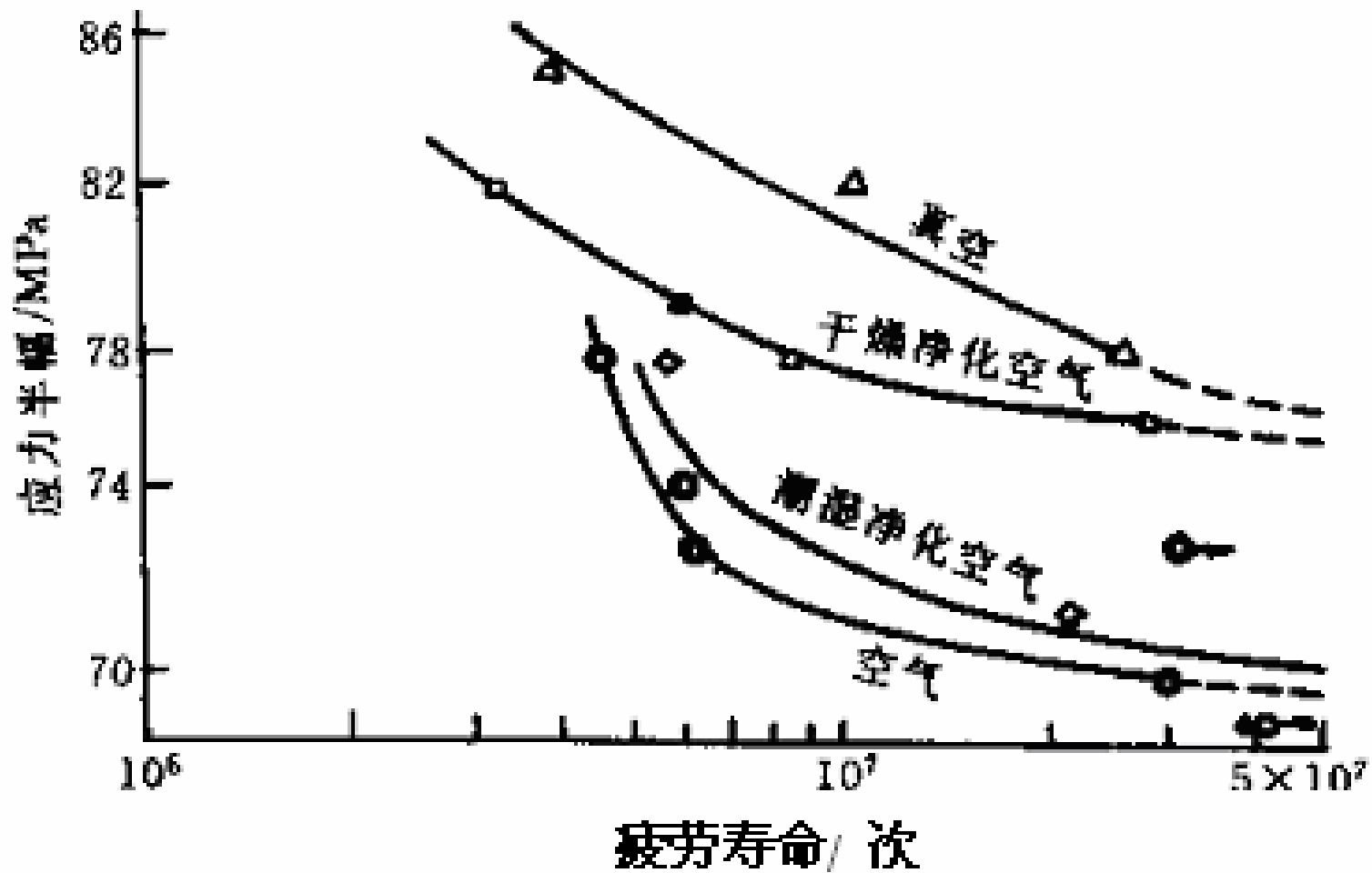


图6-21 退火铜合金在不同环境中的S-N曲线

2) 电化学因素

一般来说，金属的腐蚀电位 E_{corr} 随应力循环次数的增加向负方向移动。

循环变形对腐蚀阳极反应和阴极反应的影响有所不同。除接近断裂时外，阴极极化曲线几乎与循环次数无关；而阳极极化曲线的斜率随循环次数的增加而显著增加，这与阳极反应($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)平衡电位的降低有关。

3) 力学因素

平均应力、频率、波形和过载等，都会对腐蚀疲劳的裂纹扩展产生重要的影响，其中频率的影响可能是最主要的。

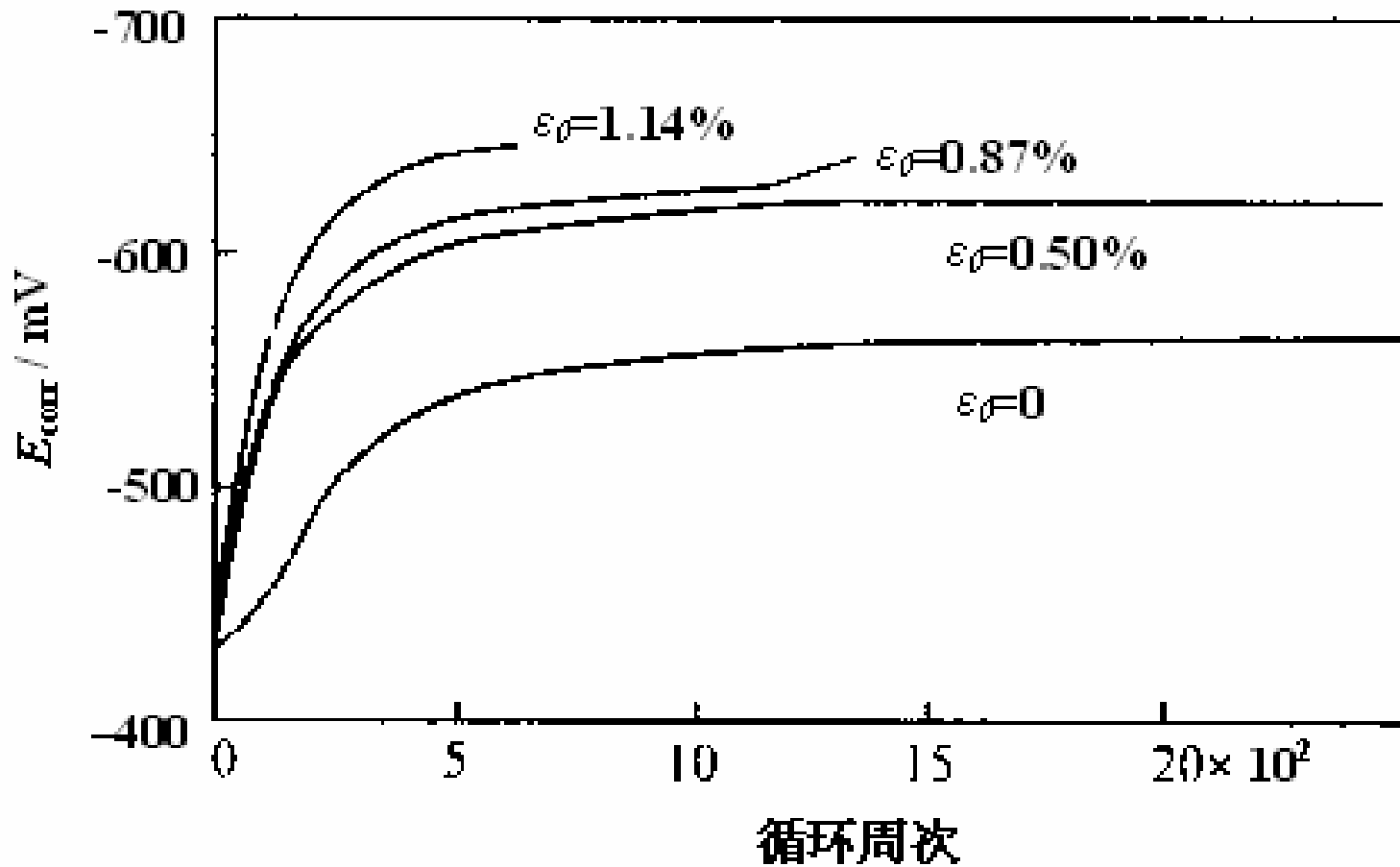


图6-22 高强钢在1%NaCl溶液的腐蚀电位 E_{corr} 随应力循环次数的变化曲线

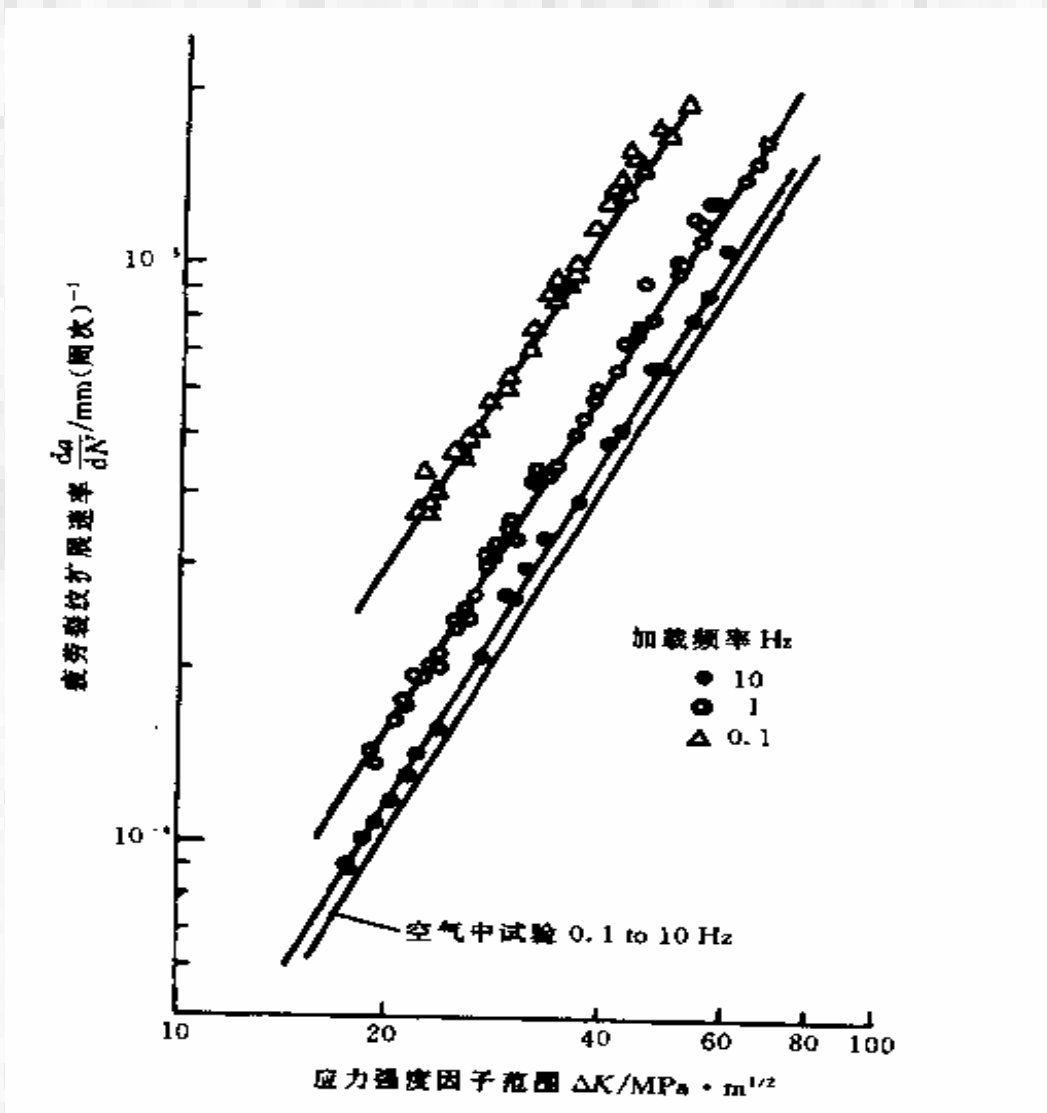


图6-23 12Ni-5Cr-3Mo马氏体时效钢在空气与3%NaCl溶液中、不同加载频率下的疲劳裂纹扩展速率

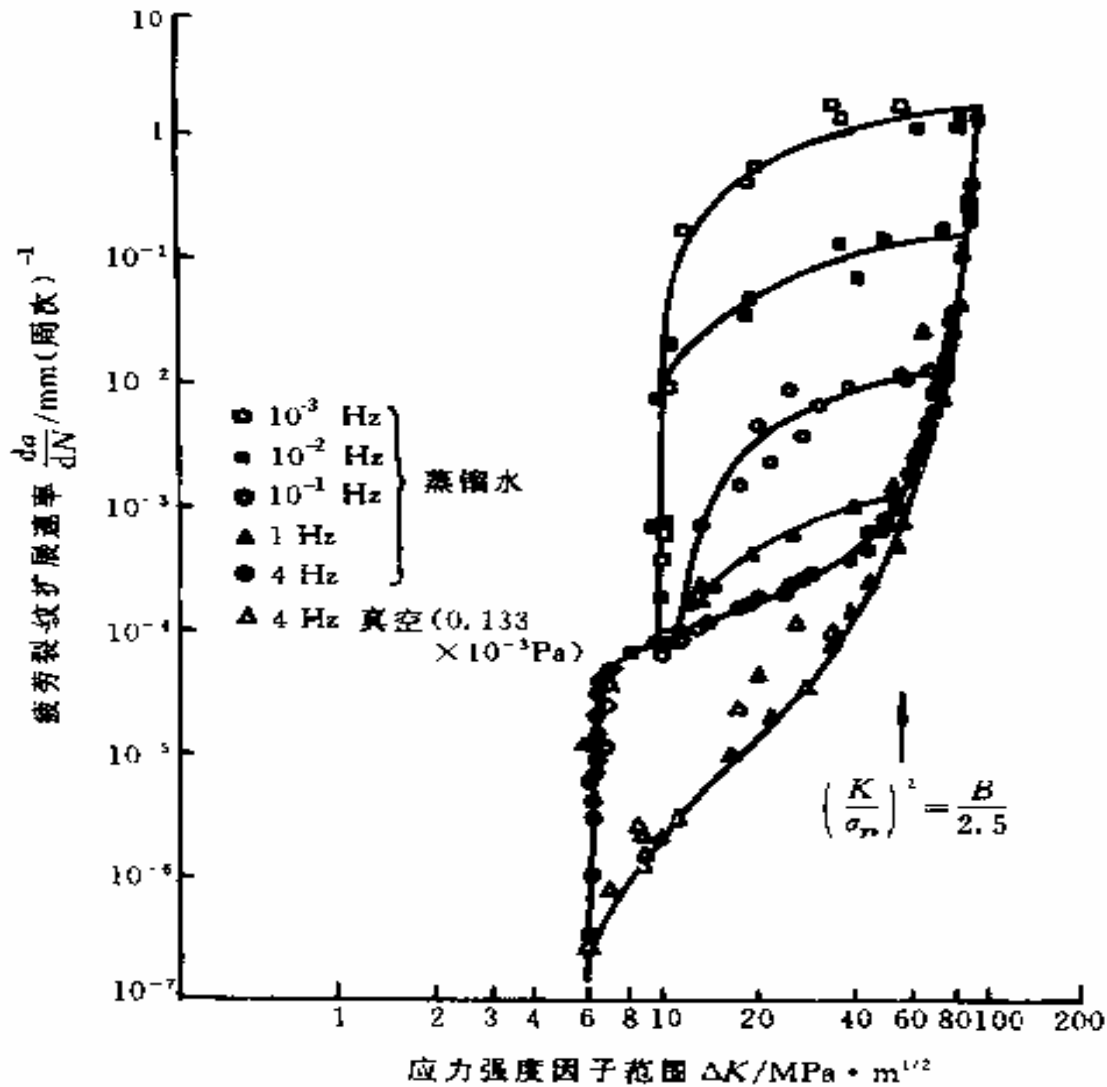


图6-24 4340钢在真空与蒸馏水中、不同加载频率下的疲劳裂纹扩展速率

6.3.5 腐蚀疲劳的防护措施

1) 材料因素：

- a) 提高材料的抗孔蚀性能。
- b) 减少夹杂物含量。
- c) 材料的强度越高，腐蚀疲劳裂纹扩展速度越快。

2) 力学因素：

- a) 避免产生高度应力集中和缝隙腐蚀的几何构形；
- b) 采取消除内应力的热处理；
- c) 采取喷丸、感应加热淬火、氮化等表面处理，引入残余压应力；
- d) 激光表面合金化和离子注入处理。

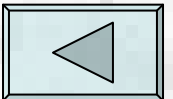
3) 环境因素:

对工作介质进行处理, 如除去水溶液中的氧、添加 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 NaNO_2 等缓蚀剂均可延长钢材的腐蚀疲劳寿命。

4) 其它措施

对结构或零件进行表面保护, 如零件表面镀锌、镀镉等阳极镀层, 也可改善零件的腐蚀疲劳抗力;

另外, 涂漆、涂油或用塑料、陶瓷形成保护层, 只要它在使用中不破坏, 则对减少腐蚀疲劳都是有利的。



6.4 腐蚀磨损脆性

6.4.1 腐蚀磨损脆性的现象和特点

1) 定义:

在腐蚀性介质中摩擦表面与介质发生化学或电化学反应而加速材料流失的现象，称为**腐蚀磨损脆性(CW)**又称磨蚀或摩耗腐蚀。

2) 实例:

如水轮机，泵、阀、管道、喷嘴等部件，以及腐蚀介质中服役的摩擦副(如动密封面及轴承等零部件)等。

3) 特征:

* 与SCC、HE或CFC一样，腐蚀磨损脆性也是在应力和化学介质协同作用下材料的过早失效现象；所不同的是在SCC、HE或CFC中的应力为正应力，而腐蚀磨损中的应力为表面切应力。

* 腐蚀磨损常指材料在承受摩擦力(即表面剪切应力)的同时，还与环境介质发生化学或电化学反应而出现在表面上的材料流失现象，它包括摩擦副的腐蚀磨损、腐蚀性料浆冲蚀、高温腐蚀性气体中的冲蚀和腐蚀液流中的气蚀等类型。

* 材料在腐蚀磨损条件下，一方面由于介质的腐蚀作用，使材料表面性能恶化，增加了材料的机械磨损；另一方面在机械磨损条件下，又会使腐蚀速度大为增大。这种交互作用对材料的破坏往往比单纯腐蚀与单纯磨损之和大得多。

6.4.2 腐蚀磨损脆性的机制

腐蚀磨损过程中存在交互作用，即腐蚀可以加速磨损，磨损也可以加速腐蚀。

腐蚀磨损造成的材料流失量表示为：

$$W_{Total} = W_{Corr} + W_{Wear} + \Delta W \quad (6-13)$$

$$\Delta W = \Delta W_{Corr} + \Delta W_{Wear} \quad (6-14)$$

式中 W_{Total} 是腐蚀磨损造成材料的总流失量； W_{Corr} 是单纯的腐蚀失重(静态下腐蚀)； W_{Wear} 是单纯的磨损失重； ΔW 是腐蚀与磨损间的交互作用量； ΔW_{Corr} 为磨损对腐蚀的加速量； ΔW_{Wear} 为腐蚀对磨损的加速量。

表6-3 铸铁在稀硫酸和沙粒溶液中的腐蚀磨损交互作用

pH	$W_{\text{Wear}}/W_{\text{Total}}$	$W_{\text{Corr}}/W_{\text{Total}}$	$\Delta W/W_{\text{Total}}$	$\Delta W_{\text{Wear}}/W_{\text{Total}}$	$\Delta W_{\text{Corr}}/W_{\text{Total}}$
2.2	8.6	5.1	86.3	63.3	23.0
4.7	64.5	3.2	32.3	15.7	16.6

* 磨损加速腐蚀作用：

- (1) 在腐蚀介质中，摩擦力破坏了材料表面的钝化膜，腐蚀电位负移，腐蚀倾向加大；
- (2) 在不存在表面膜的体系中，摩擦会除去腐蚀产物而露出新金属表面，而且还会使表层发生塑性变形、位错聚集或诱发微裂纹等，使之处于高能区，从而成为阳极加速材料的腐蚀。

* 腐蚀加速磨损作用：

- (1) 腐蚀会增加金属表面的粗糙度；
- (2) 由于金属组织结构的不均匀性，腐蚀会破坏材料的晶界或其他组织的完整性，降低材料的结合强度；当磨头滑过时，很容易使材料剥落而增加磨损量。
- (3) 在钝化体系中，表面剪切力的存在会使钝化膜开裂、成片撕裂，从而产生脆性剥落，加速材料的流失。

与应力腐蚀破裂中的低应力脆断相类似，在腐蚀磨损过程中也存在因腐蚀因素而使材料的磨损量成倍增加的过早失效现象。

于是把这种腐蚀严重加速磨损（ ΔW_{Wear} ）的现象，称之为腐蚀磨损中材料的环境脆性。

6.4.3 典型材料的腐蚀磨损脆性

1) 不锈钢在氯化物溶液中的“氯脆”

随Cl⁻浓度的增加，材料的腐蚀磨损量及腐蚀磨损的交互作用量显著增大，且腐蚀对磨损的加速量比磨损对腐蚀的加速量大得多。

表6-4 双相不锈钢在硫酸和硫酸+3.5%NaCl溶液中的
腐蚀磨损交互作用

腐蚀介质	$\Delta W/W_{\text{Total}}$	$\Delta W_{\text{Corr}}/W_{\text{Total}}$	$\Delta W_{\text{Wear}}/W_{\text{Total}}$
0.5mol/L H ₂ SO ₄	52.7	3.1	49.6
0.5mol/L H ₂ SO ₄ +3.5%NaCl	72.2	3.9	68.3

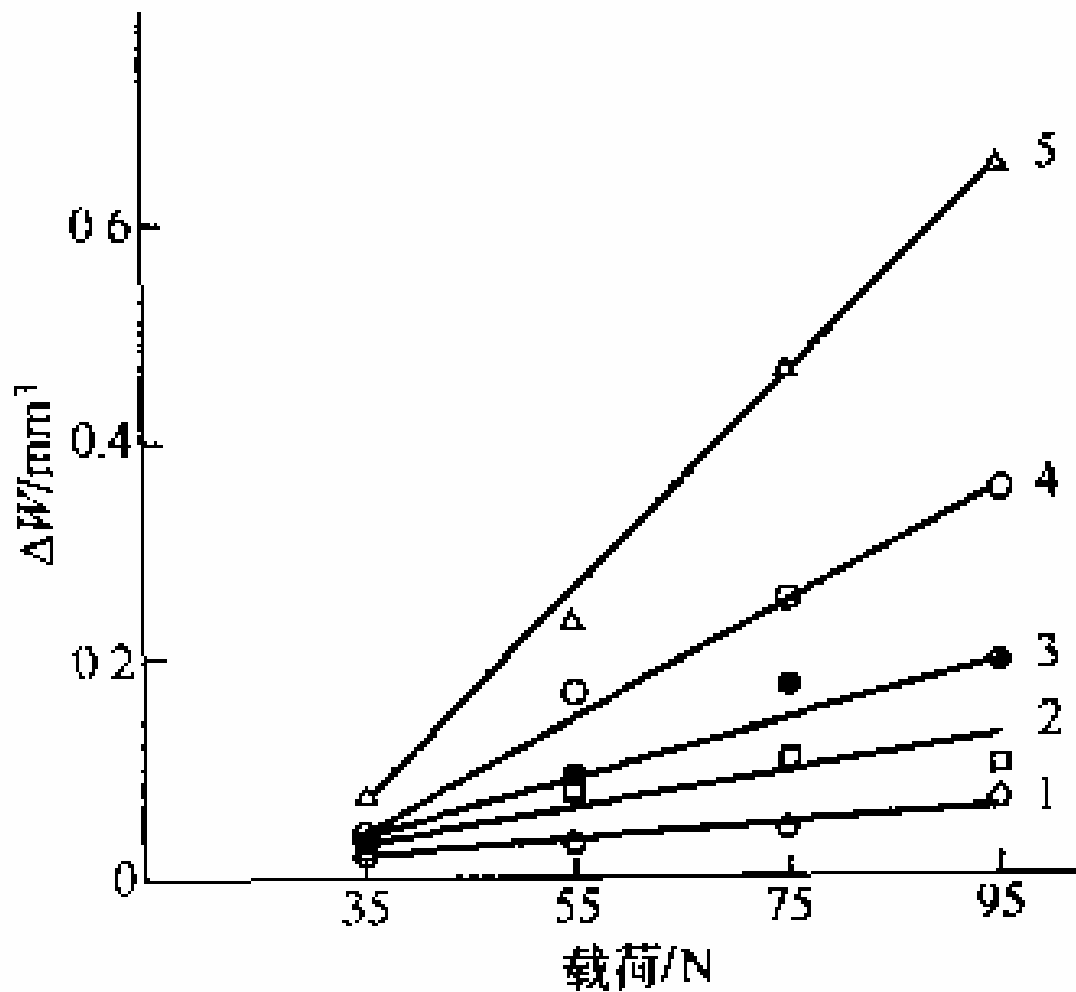


图6-24双相不锈钢的腐蚀磨损增量与载荷和Cl⁻浓度的关系

(1) 69% H_3PO_4 ; (2) 69% H_3PO_4 + 0.25 g/L Cl^- ; (3) 69% H_3PO_4 + 0.5 g/L Cl^- ; (4) 69% H_3PO_4 + 1.0 g/L Cl^- ; (5) 69% H_3PO_4 + 5.0 g/L Cl^-

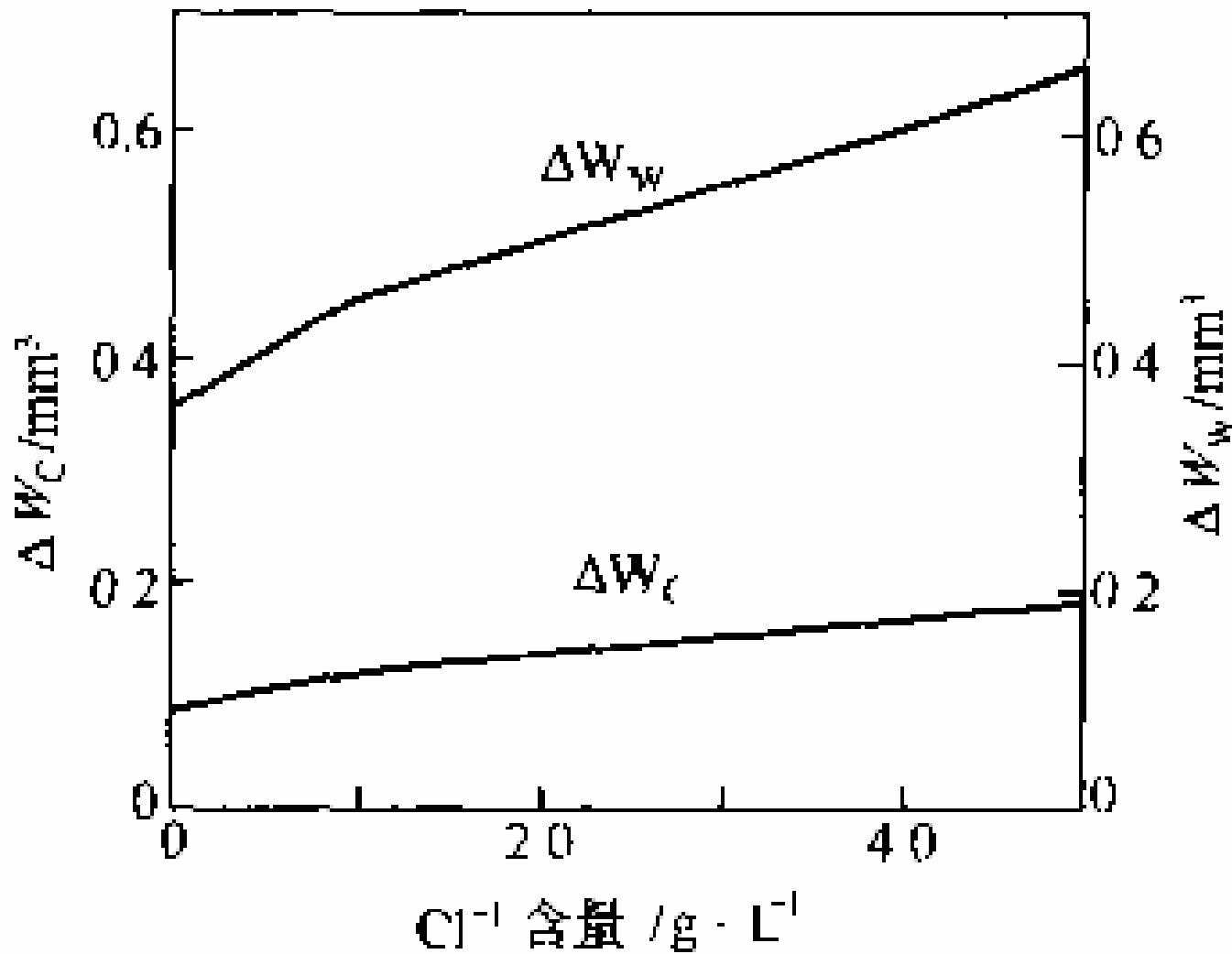


图6-25 双相不锈钢在69% H_3PO_4 中腐蚀增量 ΔW_{Corr} 、磨损增量 ΔW_{Wear} 与Cl⁻浓度的关系

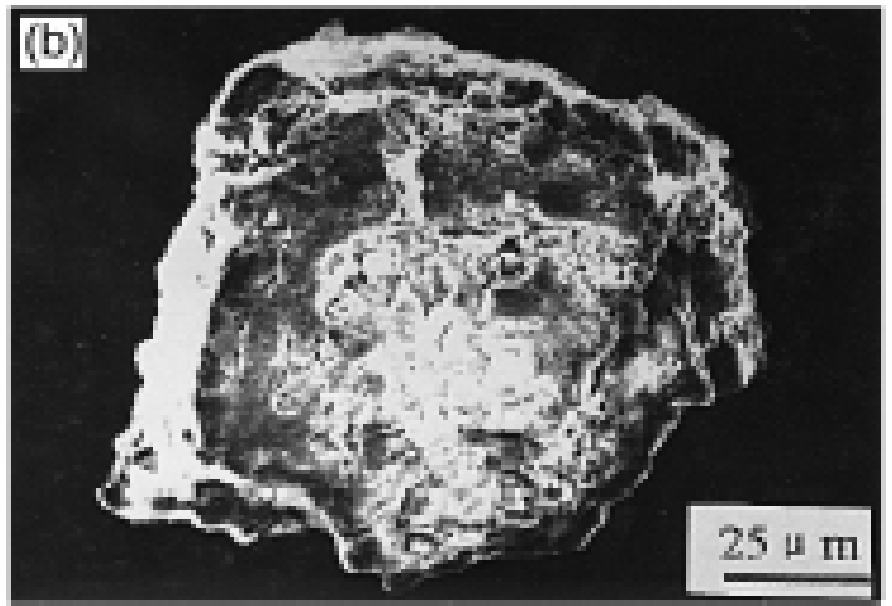
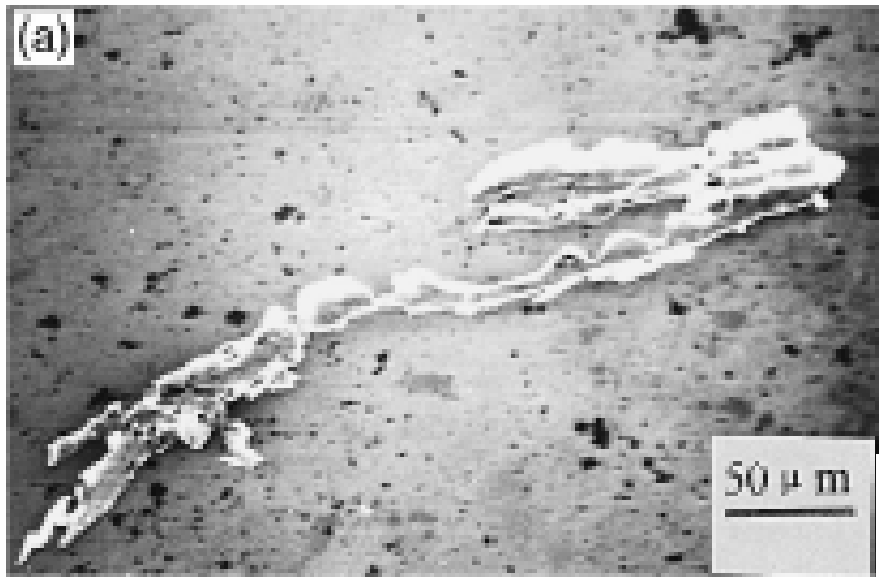


图6-26双相不锈钢在磷酸和磷酸+3.5%NaCl溶液中的磨屑形貌
(a) $69\% \text{H}_3\text{PO}_4$; (b) $69\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 5.0 \text{ g/L Cl}^-$

* 磨痕与磨屑形貌:

当硫酸或磷酸溶液中不含氯离子时，磨痕为沿摩擦方向的犁沟，磨屑呈弯曲的细条状；

而有氯离子存在时，磨痕沿摩擦方向出现横向裂纹，磨屑呈脆性剥落的块状。

* 影响因素:

氯致脆性的产生，不仅与溶液中氯离子的浓度有关，而且与磨损载荷的大小有关。

另外，氯致脆性的产生还与不锈钢的微观结构、腐蚀磨损中施加的极化电位等因素有关。

2) 低合金高强钢与钛合金在酸性介质中的“氢脆”

* 不同极化电位下的H4340钢/0.02mol/L H₂SO₄溶液体系

阳极极化电位下高的腐蚀磨损量可归功于钢的阳极溶解及机械磨损；而在阴极极化电位下，按理说应该是材料受到保护，从而使腐蚀磨损量降低，但与实验结果恰恰相反。

考虑到H4340钢在0.02mol/L H₂SO₄溶液中的阴极极化反应为阴极析氢： $H^+ + e = H$, $H + H = H_2$ ，所以有理由认为阴极极化电位下高的腐蚀磨损量是由于材料的氢致损伤与机械磨损造成的。

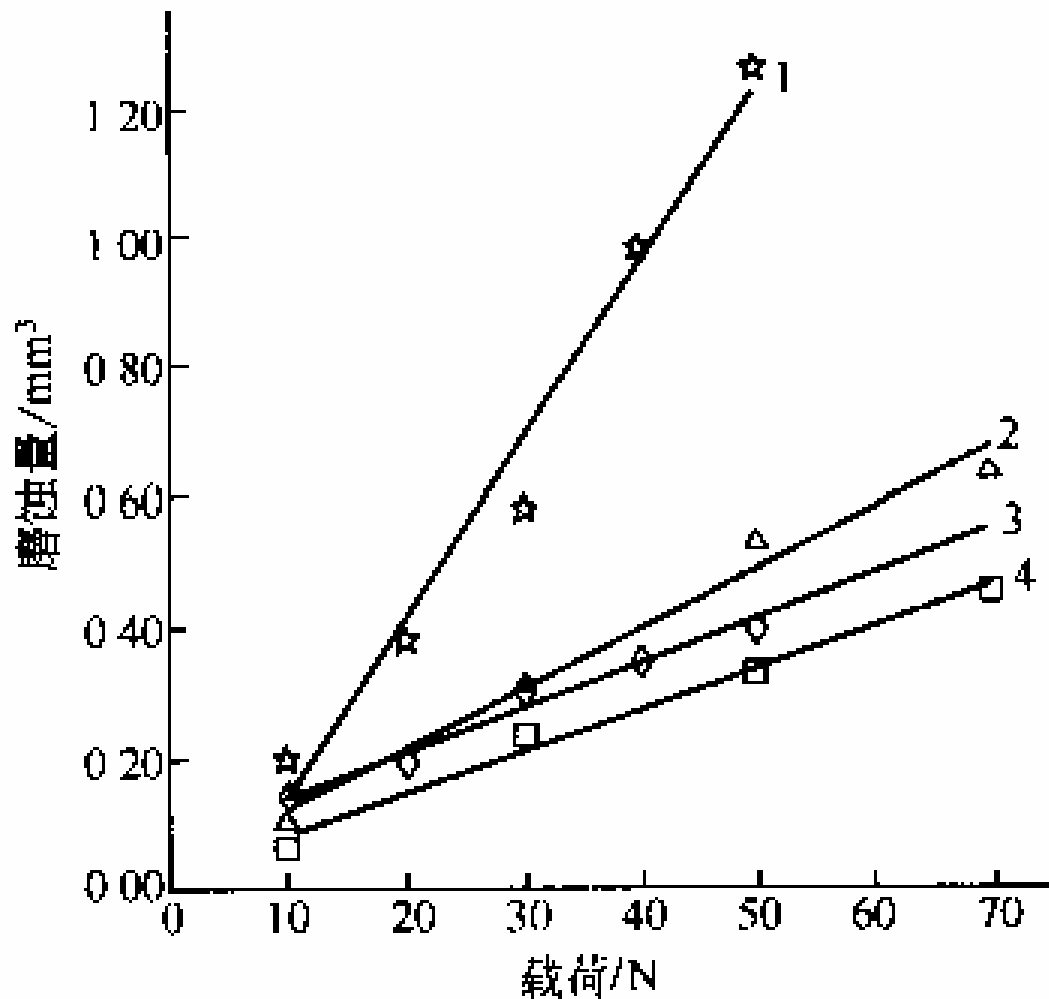


图6-27 H4340钢在0.02 mol/L H₂SO₄溶液中的磨蚀腐蚀磨损量与载荷的关系曲线

(1) 空气; (2) $-1500\text{mV}_{\text{SCE}}$; (3) $+200\text{mV}_{\text{SCE}}$; (4) $-500\text{mV}_{\text{SCE}}$

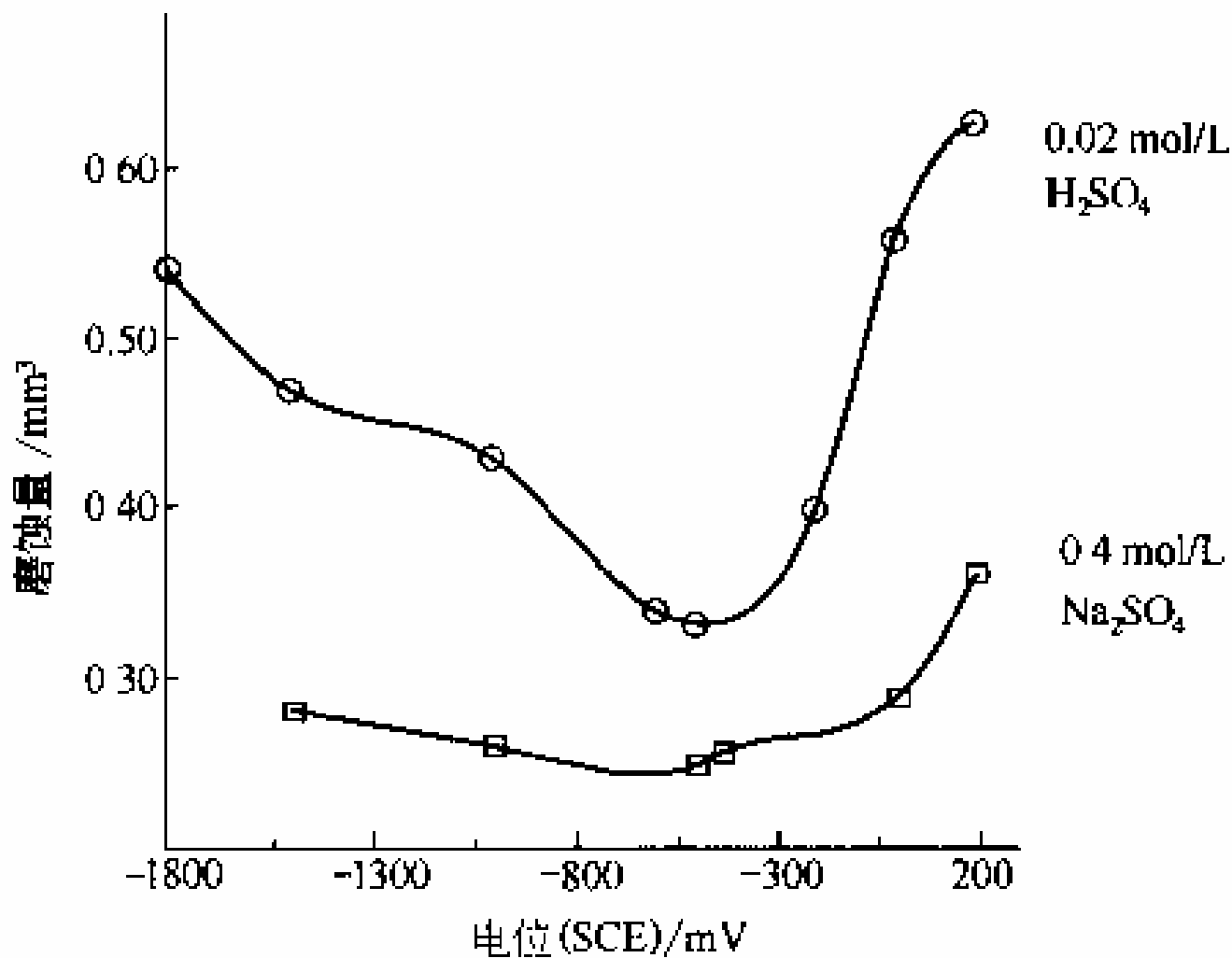


图6-28 H4340钢在0.02 mol/L H₂SO₄和0.4 mol/L Na₂SO₄中的腐蚀磨损量与电位的关系

通过与H4340钢在阴极为氧去极化过程的0.2mol/L Na_2SO_4 溶液中腐蚀磨损行为进行对比，证明低合金高强钢的腐蚀磨损与氢参与材料的脆化过程有关，即氢致脆性。

* 不同极化电位下的Ti-6Al-4V/0.5mol/L H_2SO_4 溶液体系

在阴极充氢1小时后，试样表面的氢含量为开路电位下的2倍，腐蚀磨损量也明显大于开路电位下的磨损量，即亦为氢致脆性。

在开路电位下，Ti-6Al-4V合金的磨屑为典型的切削型金属屑片（图6-30a）；而阴极充氢后，磨痕呈典型的脆性剥落特征，磨屑为具有明显棱角的粒片状（图6-30b）。

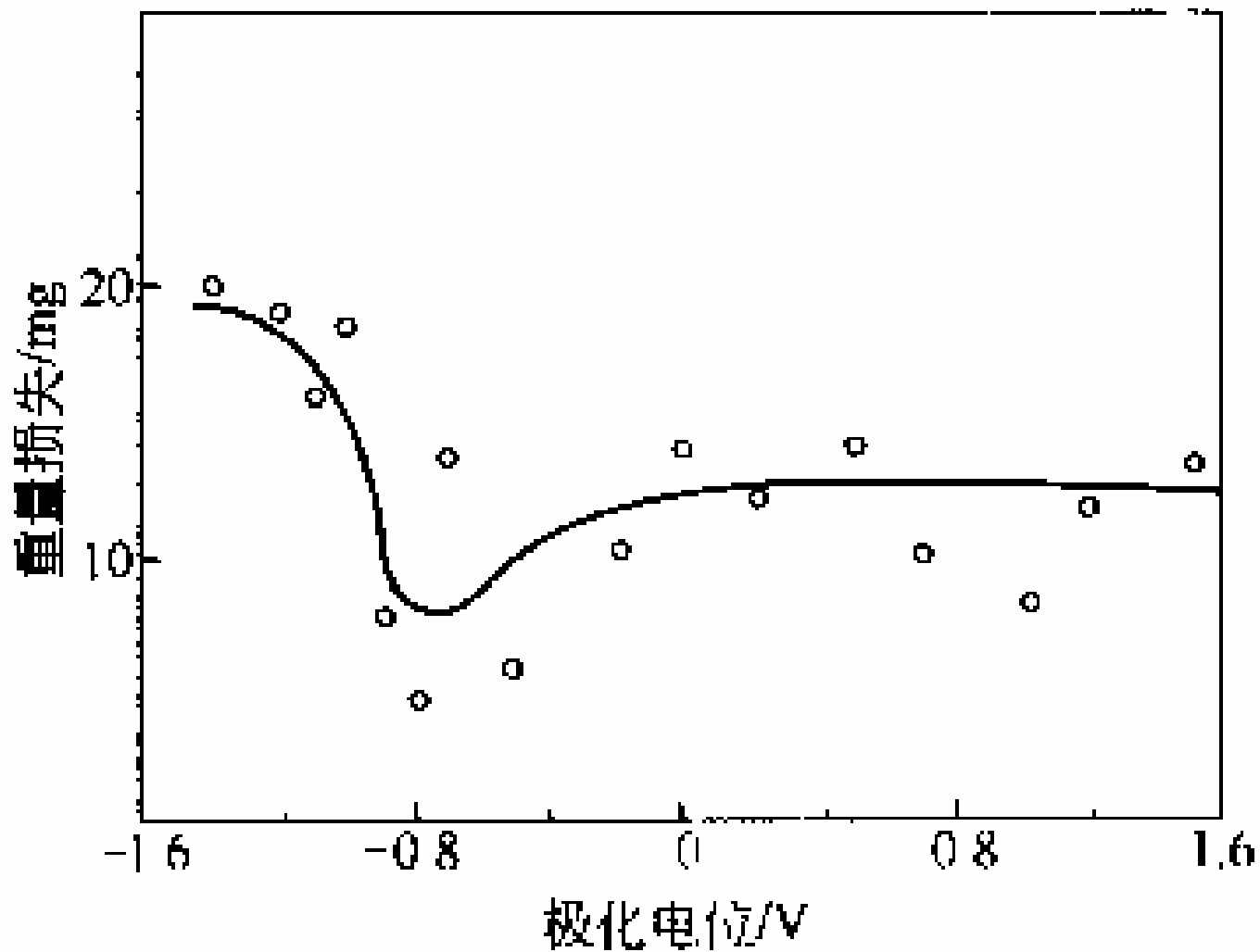


图6-29 Ti-6Al-4V在0.5mol/L H₂SO₄中的腐蚀磨损量与施加电位的关系曲线

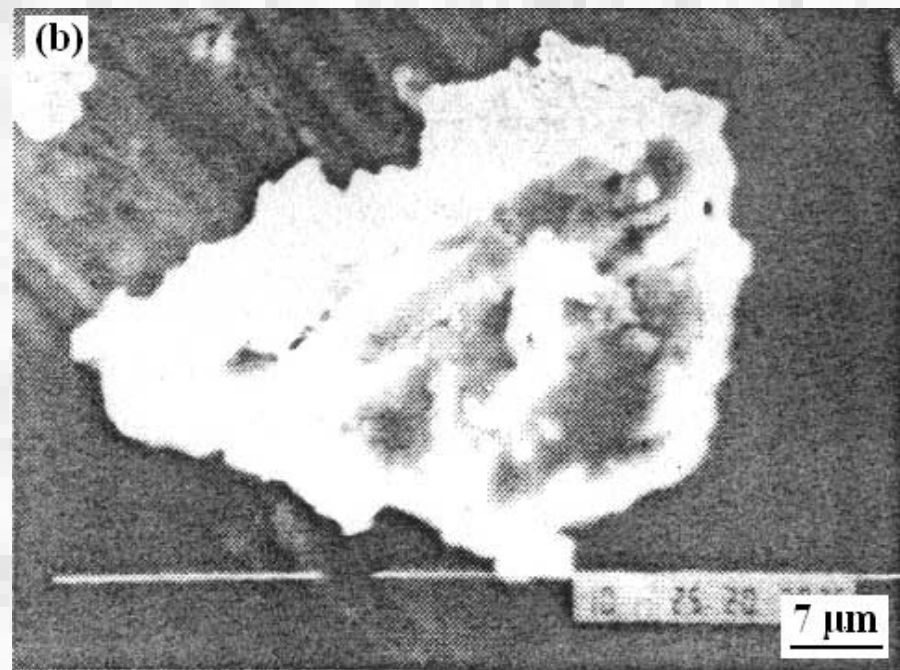
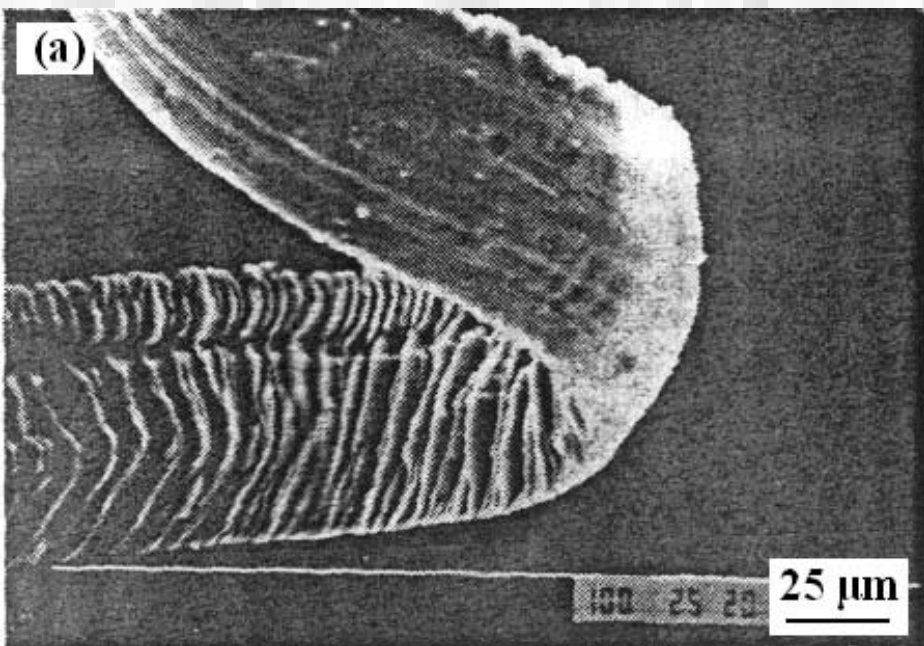


图6-30 Ti-6Al-4V在0.5mol/L H₂SO₄体系、开路电位和阴极析氢下的磨屑形貌，a) 开路电位；b) 阴极析氢

3) 化学镀镍-磷层在NaOH溶液中的“碱脆”

在碱性介质中，中、高磷含量的Ni-P镀层有很高的腐蚀磨损率，且在磨痕中观察到大量垂直与摩擦方向的脆性裂纹（图6-31b）；

而同种镀层在空气中进行单纯磨损时，磨痕仅由平行与摩擦方向的犁沟组成，并未发现裂纹（图6-31a）。

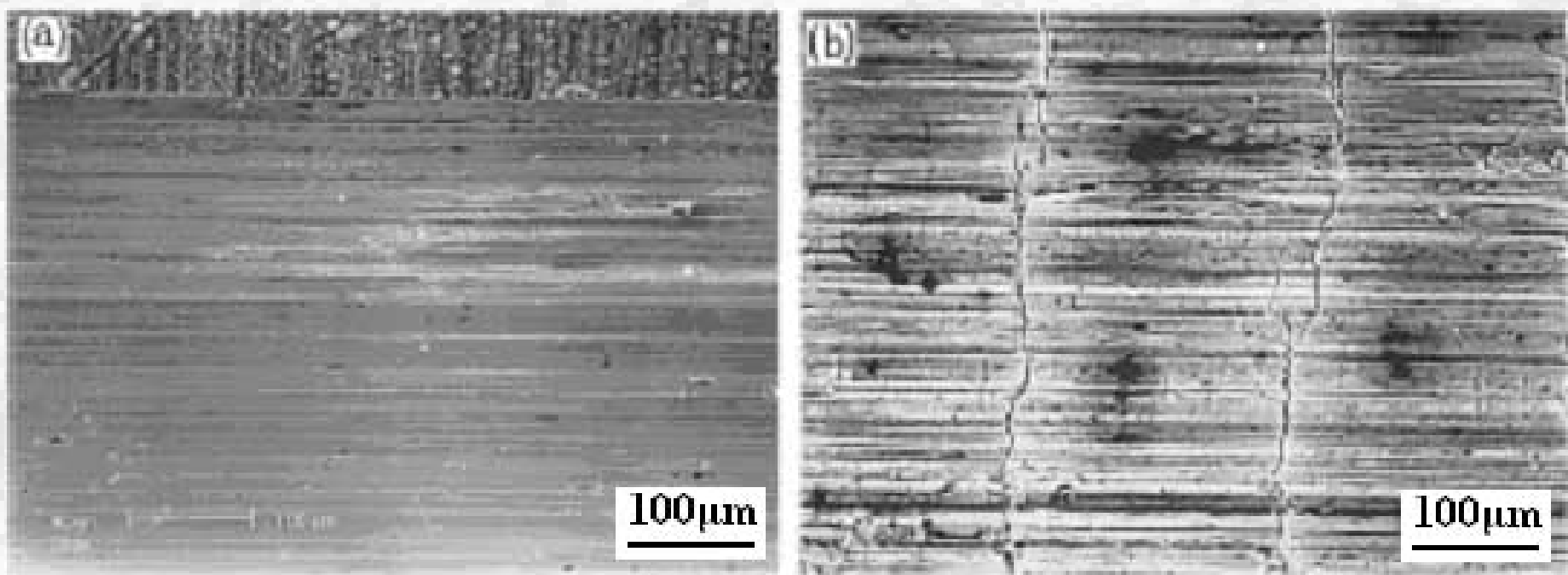
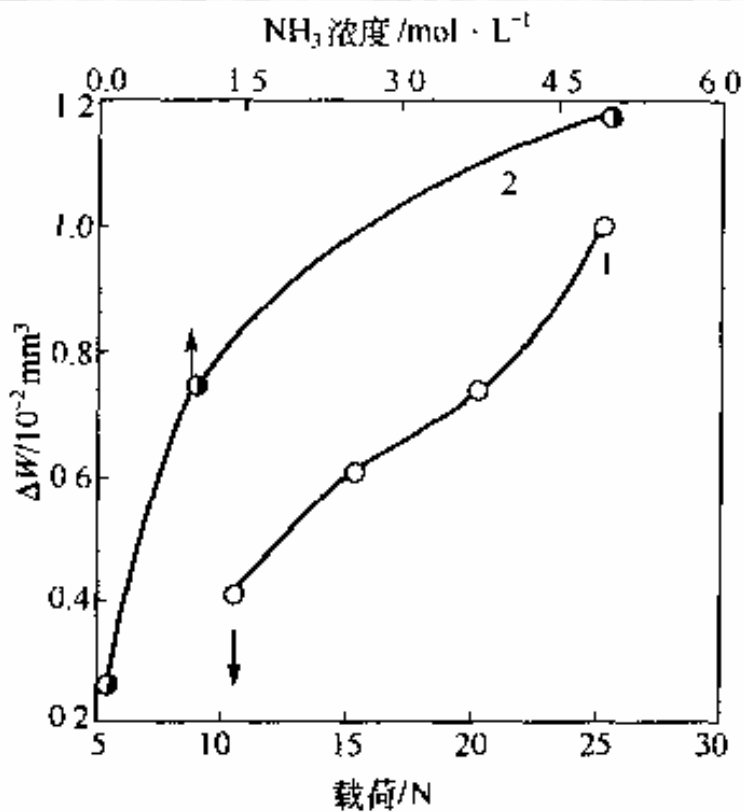


图6-31 镍磷涂层在空气和40% NaOH 溶液中的磨痕形貌
(a) 空气； (b) 40% NaOH 溶液

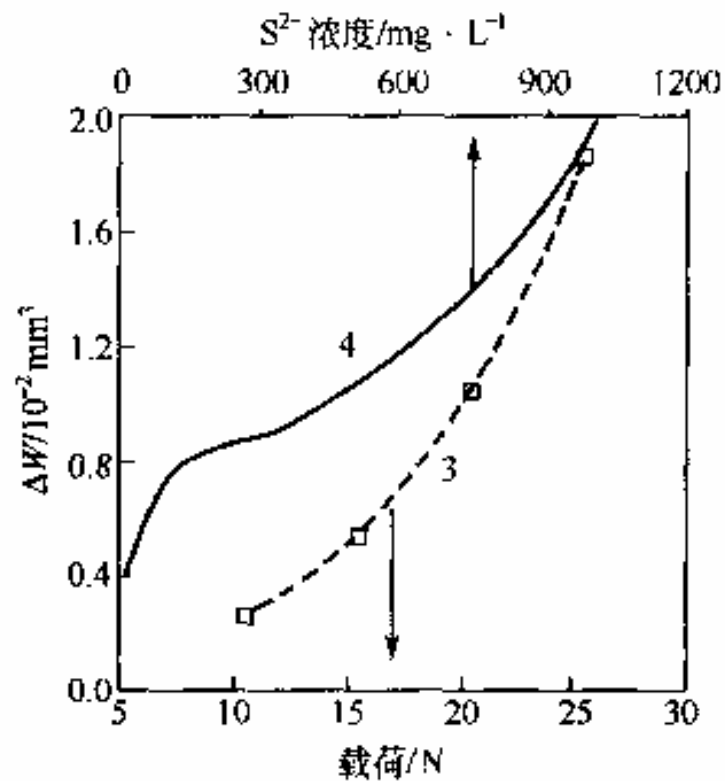
4) 铜合金在污染海水中的“氨脆”和“硫脆”

腐蚀磨损的交互作用量随载荷和溶液中 S^{2-} 、 $NH_3(NH_4^+)$ 含量的增加而成倍地增大(图6-32)。

高 S^{2-} 、 $NH_3(NH_4^+)$ 浓度下，在铜合金的磨痕中还出现了许多平行和垂直于滑动方向的裂纹（图6-33）。



(a) NaCl+NH₃溶液中



(b) NaCl+S²⁻溶液中

图6-32 BFe30-1-1合金腐蚀磨损的交互作用量与载荷、NH₃ 和 S²⁻浓度的关系, (1) 3.5% NaCl + 1mol/L NH₃; (2) 载荷25N; (3) 3.5% NaCl + 0.1g /L S²⁻; (4) 载荷20N

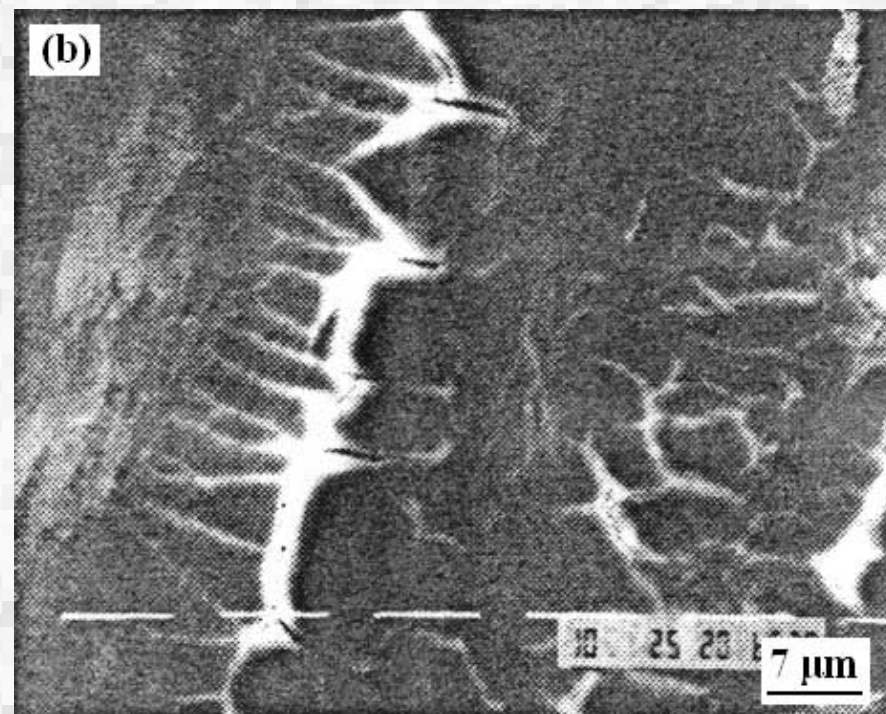
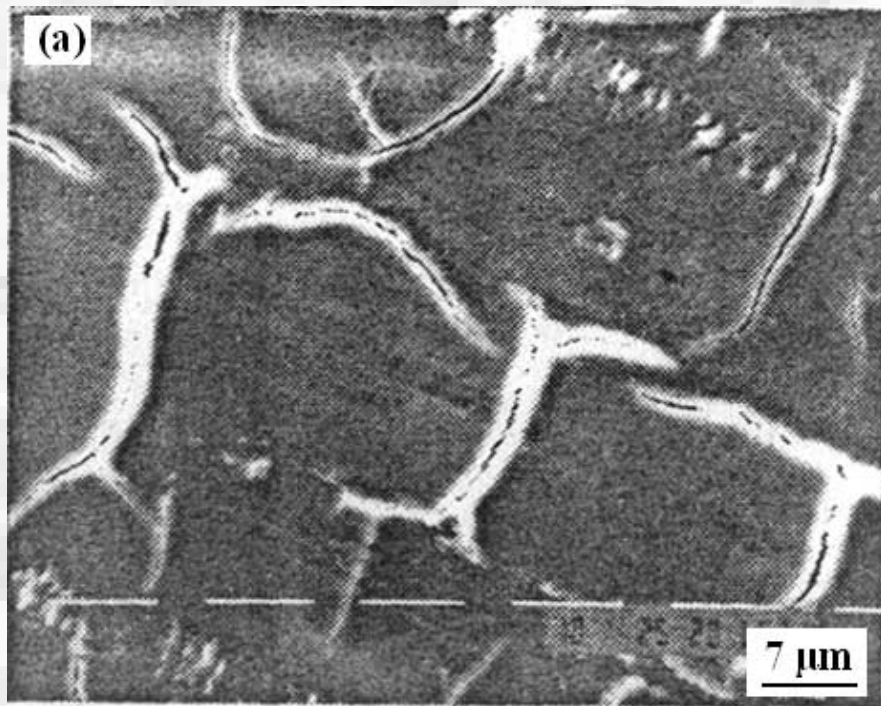


图6-33 BFe30-1-1合金在3.5% NaCl+S²⁻和3.5% NaCl +1mol/L NH₃ 溶液中的磨痕形貌， a) 3.5% NaCl溶液+S²⁻； (b) 3.5% NaCl +1mol/L NH₃ 溶液

6.4.4 腐蚀磨损脆性的测试方法与评价指标

1) 测试方法

腐蚀磨损脆性的试验和测试方法应尽可能地与实际工况接近；试验参数如摩擦副的接触形式、运动方式、承受载荷或压力的方式和数值、运行速度等磨损参数、及介质的种类、浓度、温度等腐蚀参数应该能模拟材料的服役表现。

常用的典型腐蚀磨损试验机，可分为稳态腐蚀磨损试验机、料浆冲蚀试验机、暂态腐蚀磨损试验机等。

2) 评价指标

腐蚀磨损中材料的环境脆性化程度，除由腐蚀对磨损的加速量占磨损总量及交互作用量的相对大小、磨痕与磨屑的形貌来确定外，还可以下指标来进行表征和评价：

* 表面比能耗

单摆冲击划痕实验是较好的、评价材料表面力学行为的方法；单摆冲击划痕实验的结构和原理，见图6-34。可用比能耗，即冲击划痕造成材料表层单位体积流失所需要的能量，直观地反映经过腐蚀磨损后材料表层性能的变化情况。

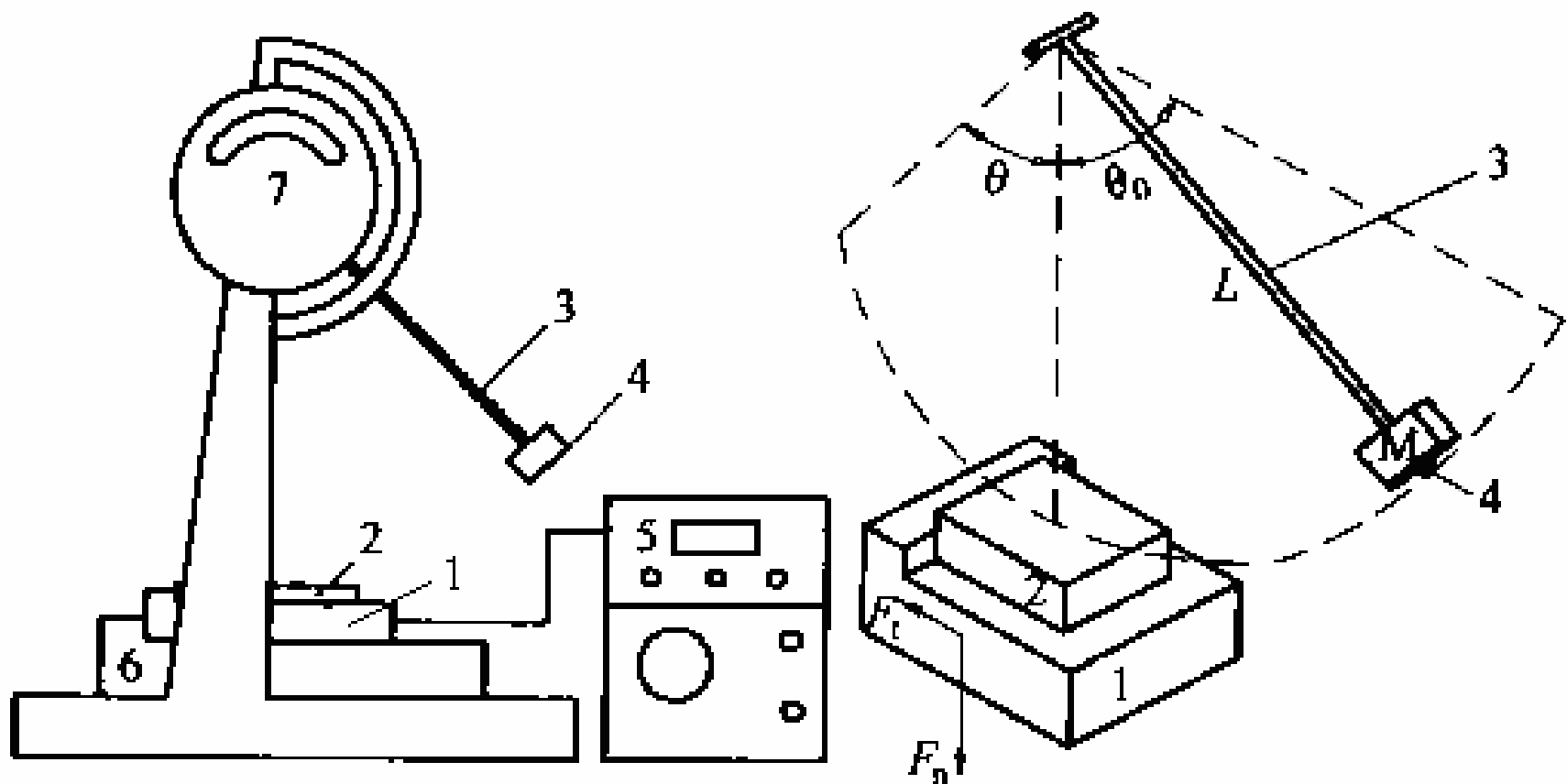
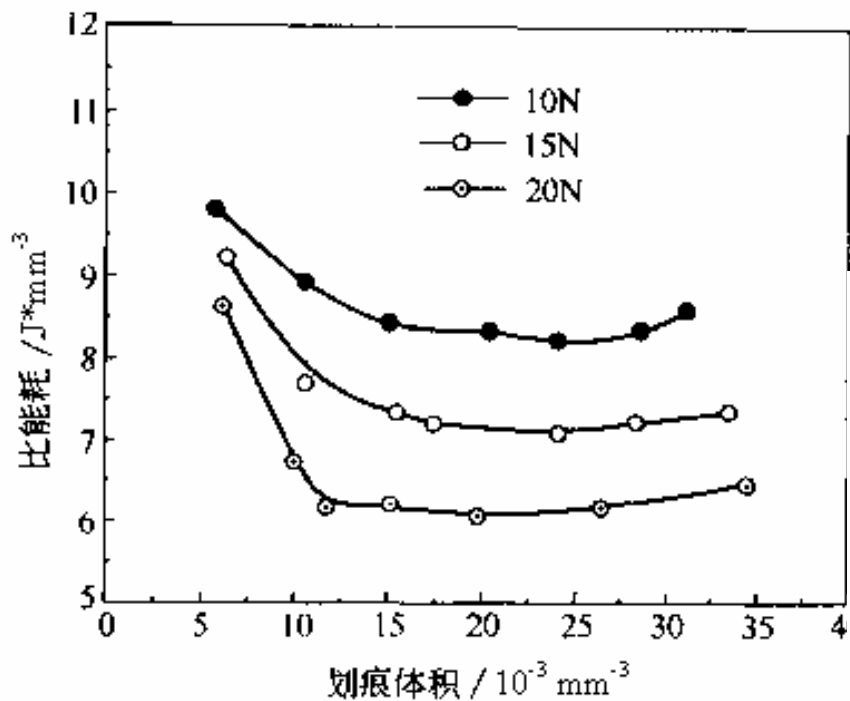


图6-34 单摆冲击划痕试验机的结构示意图

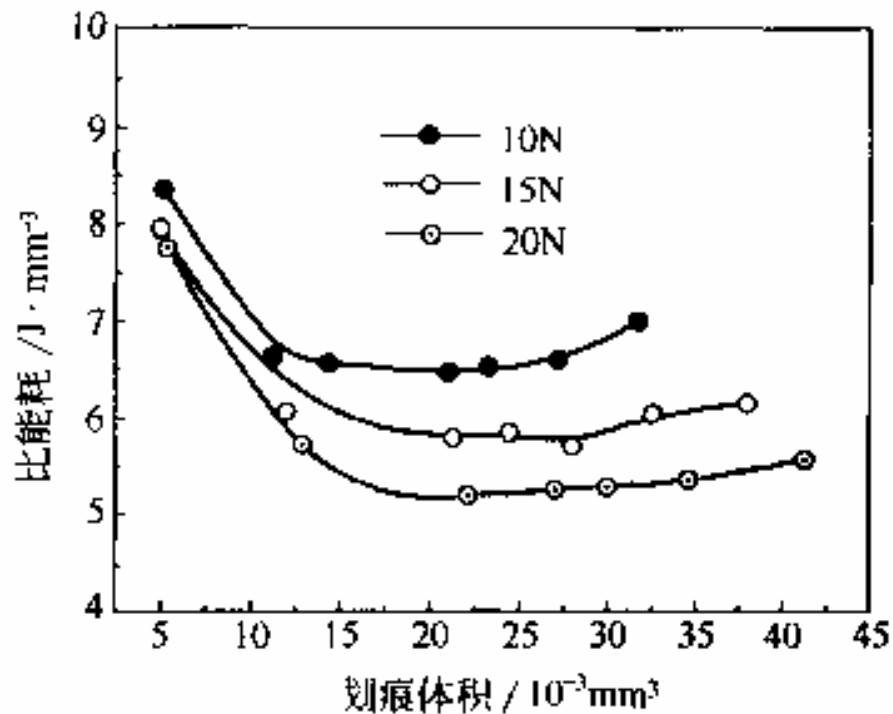
- 1) 双向测力仪；
- 2) 试验样品；
- 3) 摆杆和摆锤；
- 4) 划头；
- 5) 双向力放大动态记录装置；
- 6) 试样台升降调节装置；
- 7) 光电测能量损耗装置

图6-35是 H4340钢在0.02mol/L和0.05mol/L的 H_2SO_4 介质中腐蚀磨损后表面的比能耗与划痕体积关系曲线。H4340钢在酸性介质中腐蚀磨损后的比能耗随试验载荷和硫酸浓度的增加而下降，即脆性增大。

BFe30-1-1铜合金在3.5%NaCl和3.5%NaCl + S^{2-} 溶液腐蚀磨损后表面的比能耗与划痕体积关系曲线，如图6-36所示。说明 S^{2-} 的存在会使铜合金在腐蚀磨损过程产生明显的脆化。



(a) 0.02mol/LH₂SO₄



(b) 0.05mol/LH₂SO₄

图6-35 H4340钢在H₂SO₄溶液中腐蚀磨损后表面的比能耗与划痕体积的关系曲线

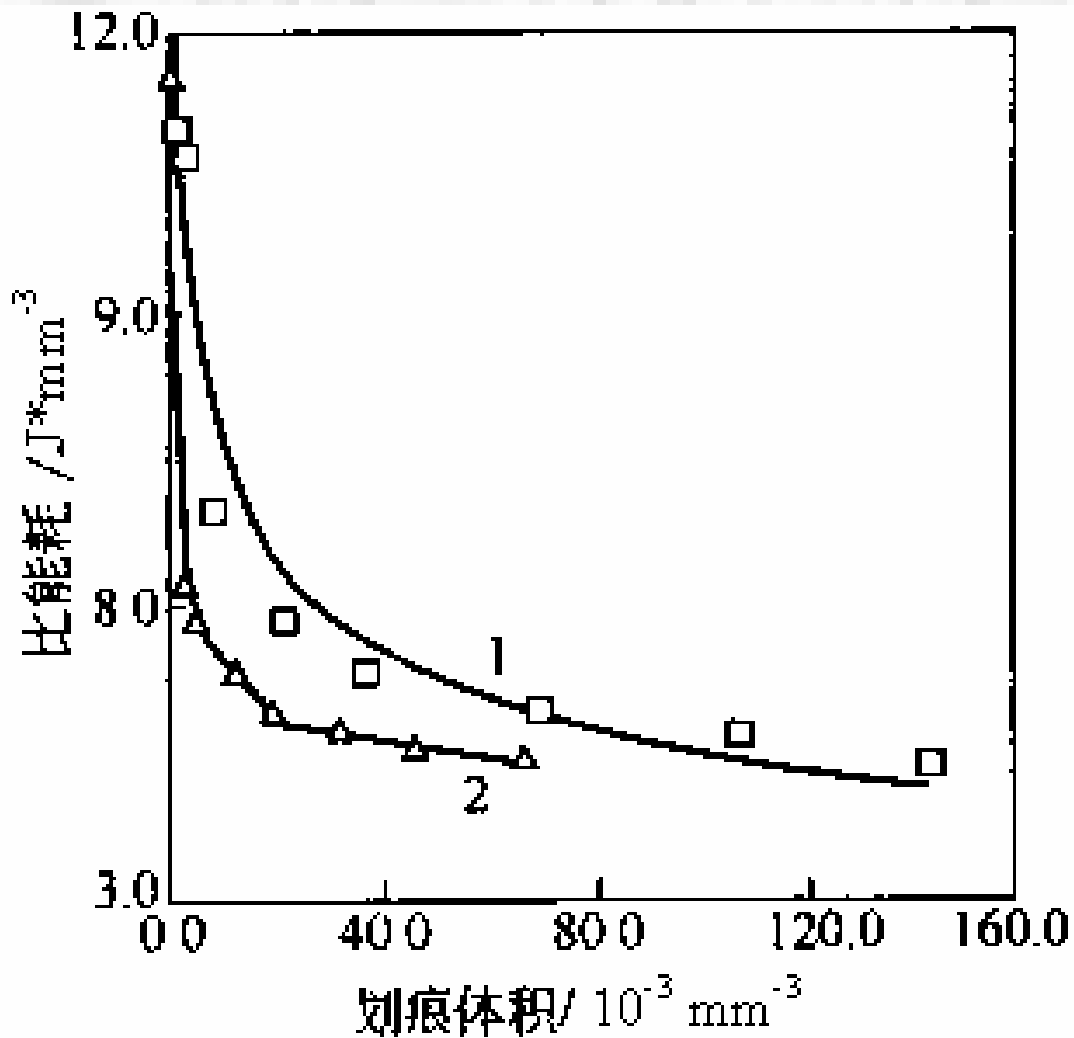


图6-36 BFe30-1-1铜合金在3.5%NaCl和3.5%NaCl + S^{2-} 溶液腐蚀磨损后表面的比能耗与划痕体积的关系, (1) 3.5%NaCl溶液; (2) 3.5%NaCl + S^{2-} 溶液

* 磨痕硬度

材料的硬度与材料的韧性或脆性密切相关。一般情况下，材料的硬度越高，脆性往往越大。

完全相同的磨损条件下，磨痕的硬度随Cl⁻浓度的增加而增加，即Cl⁻促进了磨损表面的硬化，会加速材料的脆性剥落。这是Cl⁻参与表面脆性剥落的又一证明。

6.4.5 腐蚀磨损脆性与SCC、HE、CFC的关系

由于材料的应力腐蚀、氢脆和腐蚀疲劳与腐蚀磨损同为力学及电化学协同作用造成的破坏，因而它们之间存在许多相似之处。

与应力腐蚀断裂相比，腐蚀磨损中环境脆性的特点如下：

- (1) 两种破坏形式都有外加应力的作用，腐蚀磨损环境致脆的外力为剪切应力；应力腐蚀断裂则为拉应力。
- (2) 都有材料和介质配合的特定体系。
- (3) 均为脆性破坏。
- (4) 都有临界载荷、浓度门槛值问题。

6.4.6 腐蚀磨损脆性的防护措施

对材料的腐蚀磨损，可从材料、环境介质和电化学保护等方面加以控制和防止：

- 1) 材料方面：根据材料在使用工况中力学因素与电学因素相对强弱程度的高低，选择合适的材料。
- 2) 环境介质：在腐蚀磨损的环境介质中加入阳极成膜型缓蚀剂如铬酸盐、亚硝酸盐、正磷酸盐、硅酸盐及苯甲酸盐等，可大大降低材料的腐蚀磨损流失量(图6-37)。
- 3) 对非氢敏感的材料-环境组合如普通碳钢、铸铁在海水体系统中，可采用阴极保护措施，提高材料的腐蚀磨损抗力。
- 4) 对材料进行表面处理，如化学镀Ni-P、刷镀Ni-P/SiC、碳氮共渗、气相沉积TiN超硬膜等，也可改善材料的抗腐蚀磨损性能。

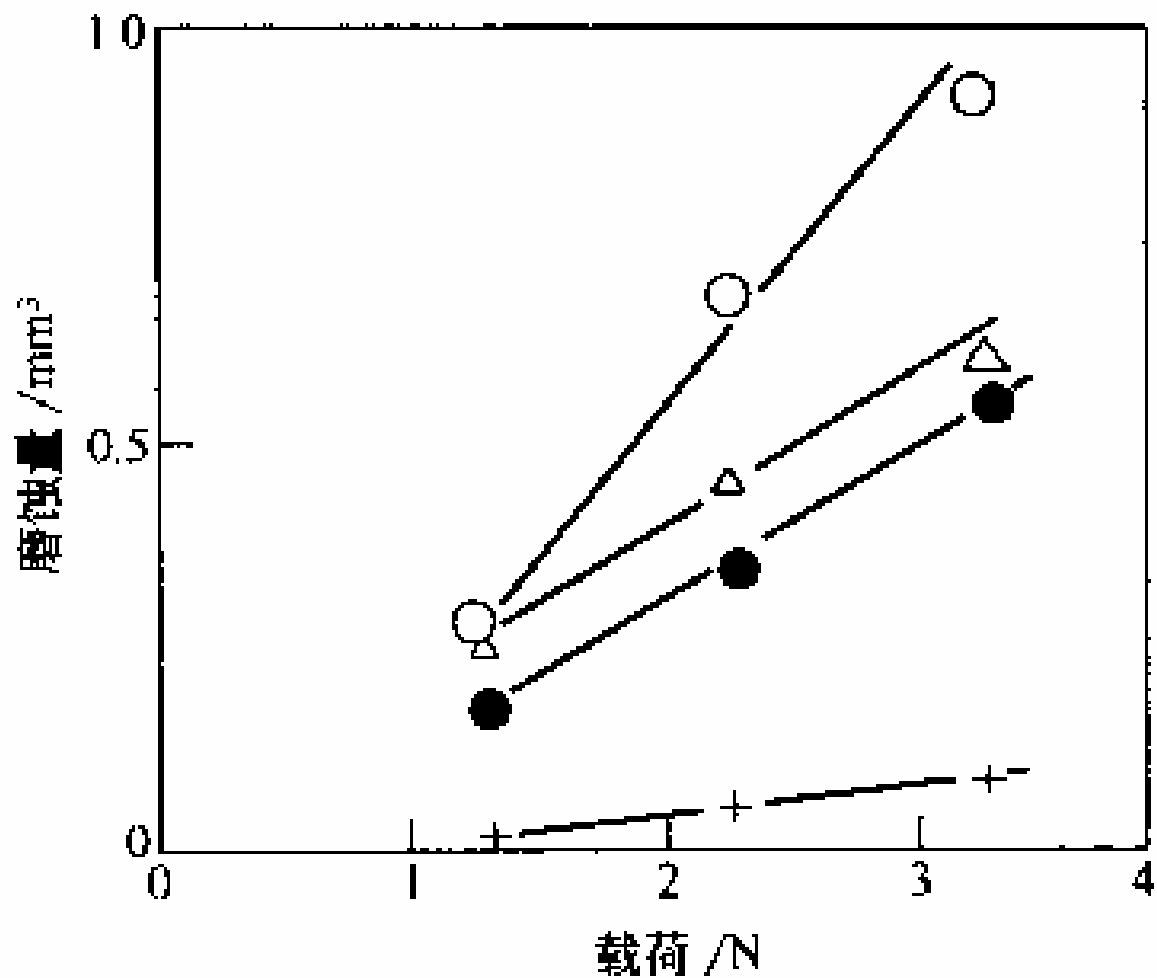
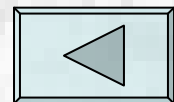


图6-37 纯铁在不同缓蚀剂溶液中的磨损失重-载荷曲线
 (○)-- 1%NaCl; (●)--1%NaCl + 0.1%CaCl₂; (+)--1%NaCl
 +3%Na₂HPO₄; (△)-- 1%NaCl +5%NaNO₂



6.5 辐照脆性

6.5.1 辐照损伤

辐照损伤是指材料受载能粒子轰击后产生的点缺陷和缺陷团及其演化的离位峰、层错、位错环、贫原子区和微空洞以及析出新相等。

反应堆中射线的种类很多，也很强。但对金属材料而言，主要影响来自快中子， β 和 γ 的影响则较小。结构材料在反应堆内受中子辐照后，主要产生以下几种效应：

- 1) 电离效应：指反应堆内产生的带电粒子和快中子撞出的高能离位原子与靶原子轨道上的电子发生碰撞，而使其跳离轨道的电离现象。
- 2) 嬗（shan）变：即受撞原子核吸收一个中子变成异质原子的核反应。
- 3) 离位效应：碰撞时，若中子传递给原子的能量足够大，原子将脱离点阵节点而留下一个空位。
- 4) 离位峰中的相变：有序合金在辐照时转变为无序相或非晶态相(原子排列混乱、无特定点阵间隙的密集聚合体)，这是在高能快中子或高能离子辐照下，产生液态似离位峰快速冷却的结果。

6.5.2 辐照效应

由辐照损伤缺陷引起的材料性能变化，称为**辐照效应**。

1) 辐照硬化

辐照后，材料的强度上升、塑性下降。另外，还发现原来变形时具有明显屈服点的一些金属材料经照射后，屈服现象往往变得不明显甚至会消失（图6-38），但一般没有屈服效应的面心立方金属被照射后却发现了屈服点(图6-39)。

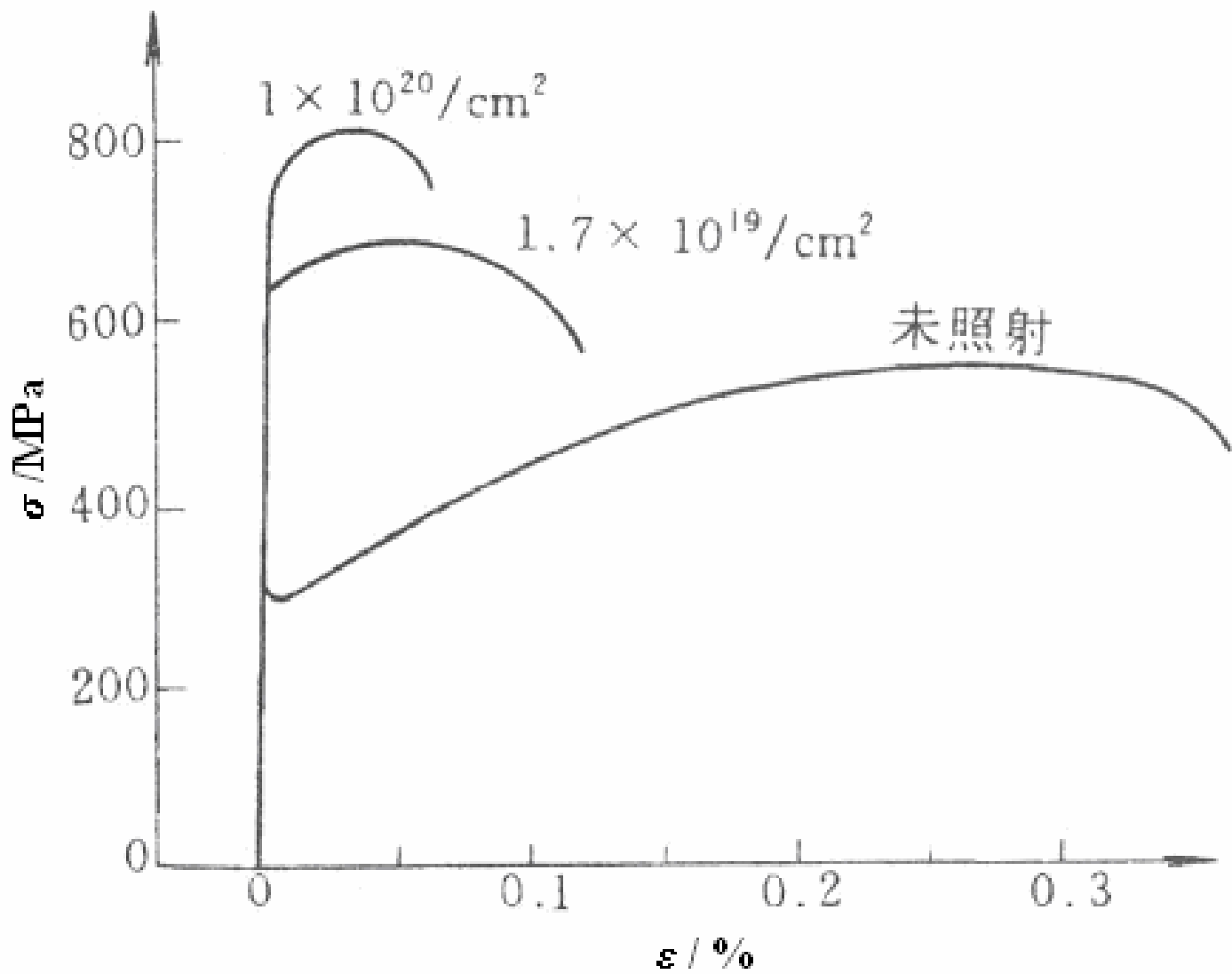


图6-38 中子辐照前后低碳钢的应力-应变曲线

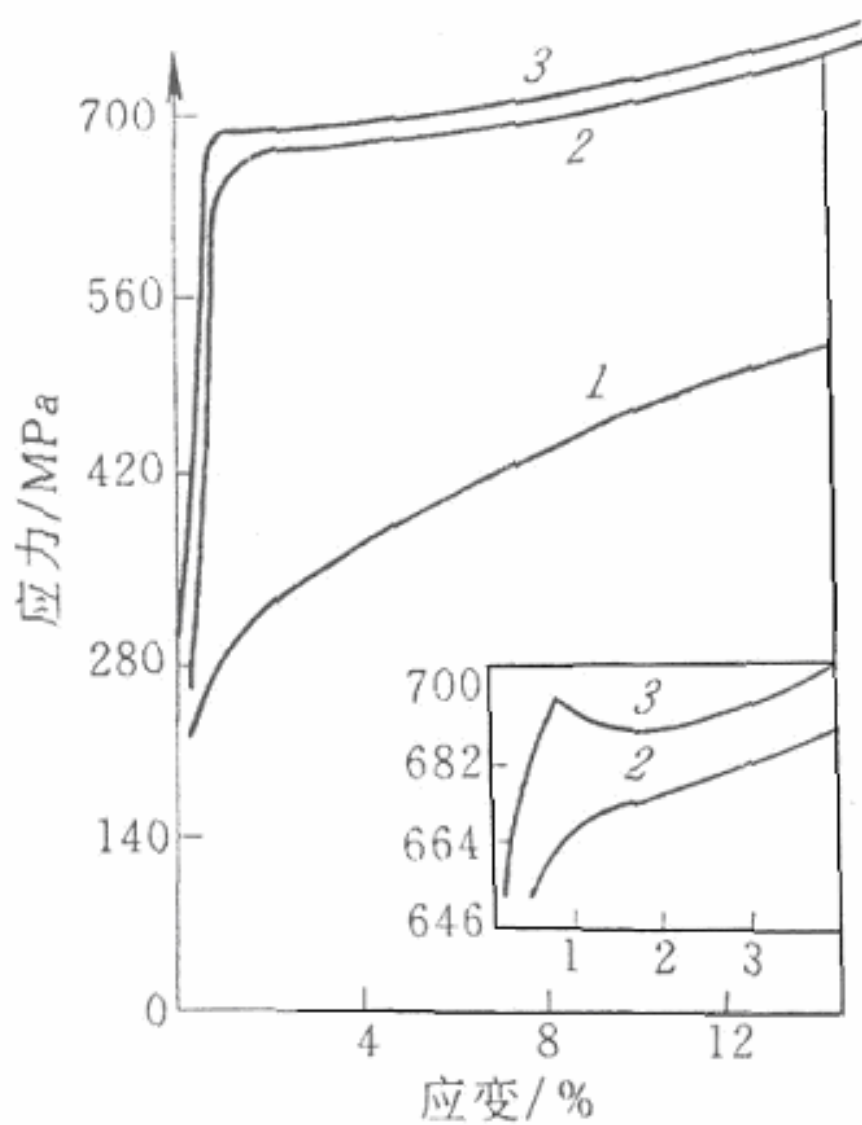


图6-39中子辐照前后奥氏体不锈钢的应力-应变曲线
 1) 未辐照；2) 95°C辐照，形变速度0.01/min；3) 95°C辐照，
 形变速度0.05/min

表6-5 中子辐照对材料力学性能的影响

材 料	中子剂量 中子数 /cm ²	屈服强度/MPa		抗拉强度/MPa		延伸率/%	
		辐照前	辐照后	辐照前	辐照后	辐照前	辐照后
Mo	5×10^{19}	643	682	587	716	24	22
Cu	5×10^{19}	58	208	186	233	42	27
Ni	5×10^{19}	247	426	405	432	34	23
Hastelly-X	2.5×10^{20}	339	730	769	899	52	42
Inconel-X	1.6×10^{20}	708	1089	1107	1168	28	14

2) 辐照脆性

在高速电子、中子、离子流的辐射下，结构材料发生的脆化称为**辐射脆化**。

经辐照后，材料的韧性明显降低，即发生了脆化。

对体心立方晶格的铁素体钢，辐照脆性常以其脆性转变温度行为来衡量。经中子辐照后，随辐照剂量的增加，钢的冲击功-试验温度曲线右移、脆性转变温度提高（图6-41）。

对面心立方晶格的奥氏体钢，其辐照脆性常由塑性的降低来衡量（图6-44）。

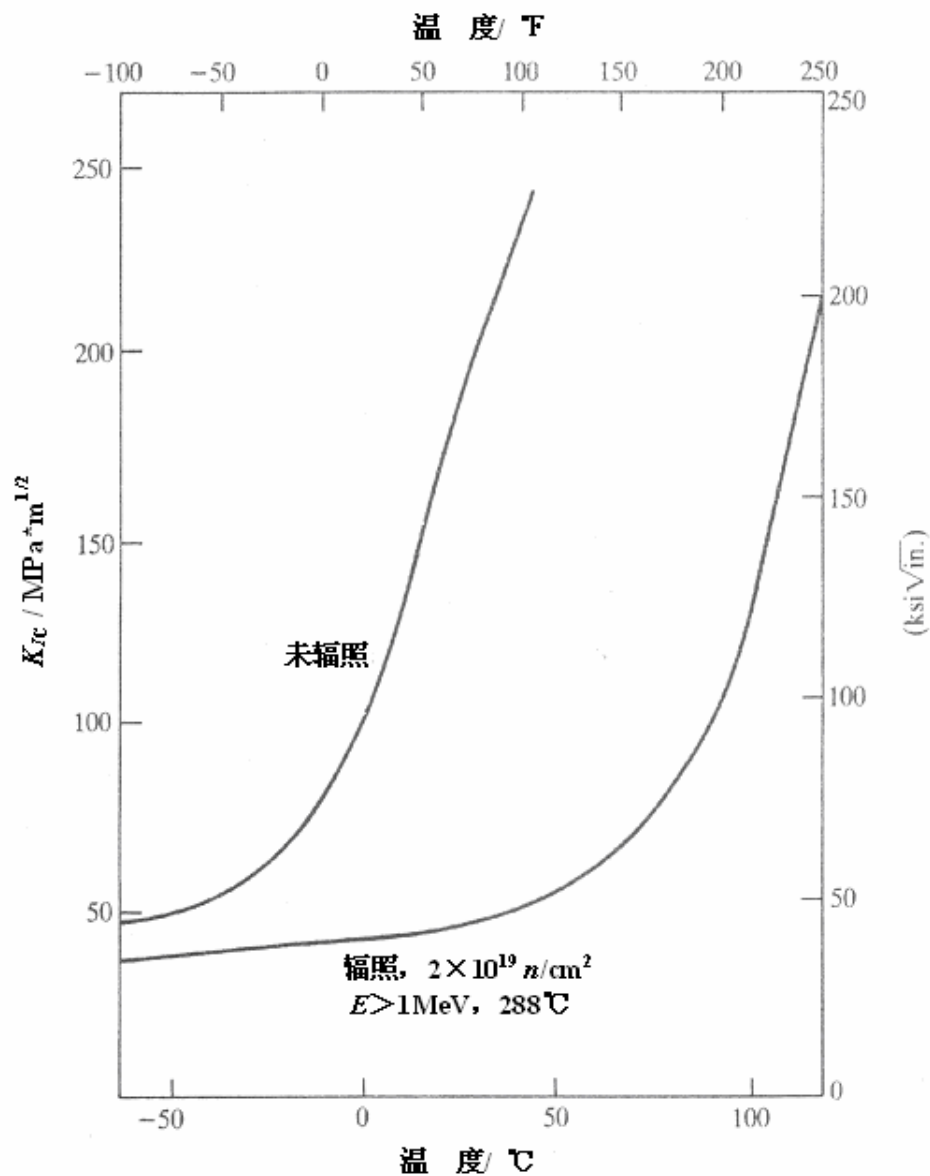


图6-40 辐照前后某容器钢的断裂韧性与试验温度的关系

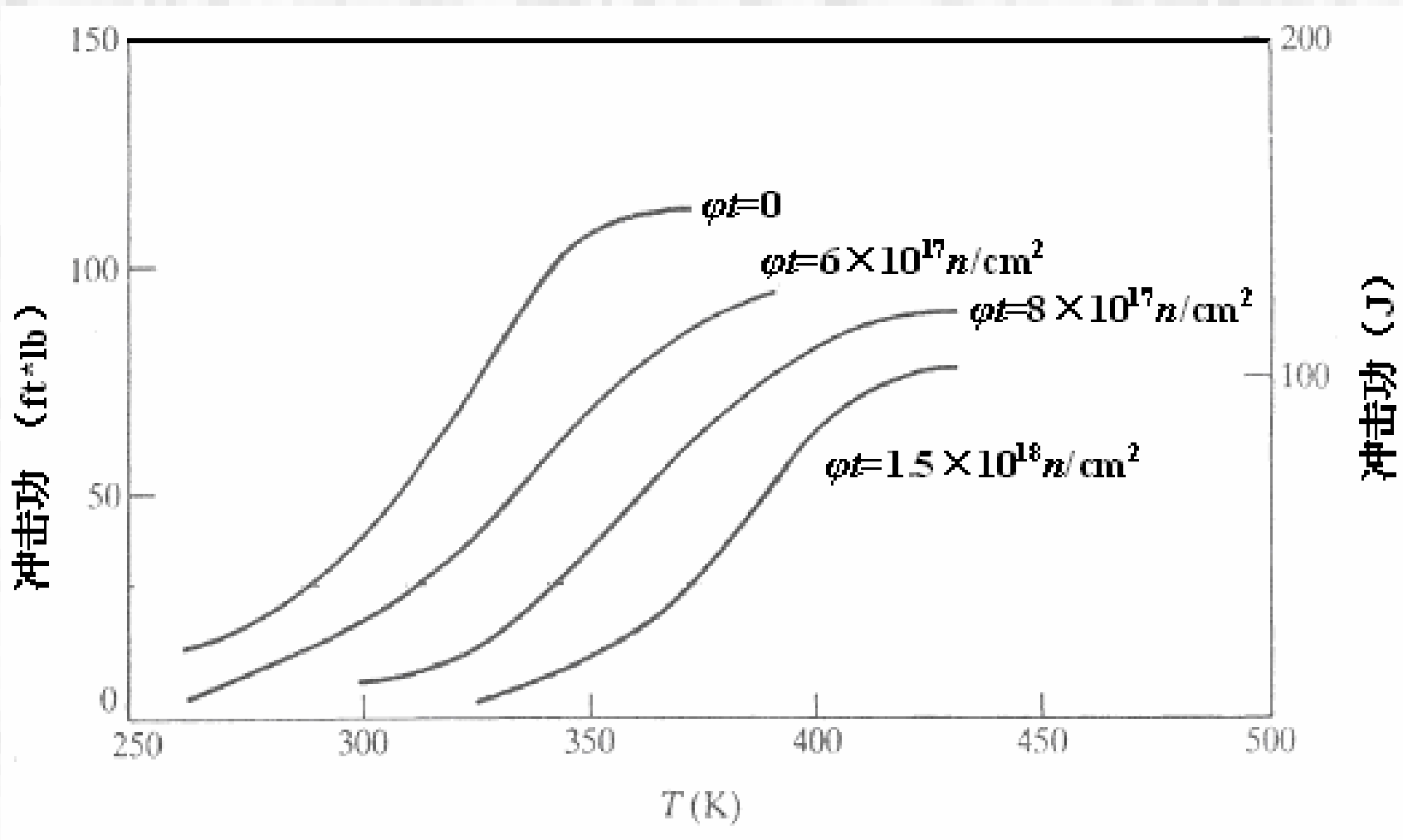


图6-41 中子辐照剂量对钢的冲击功-试验温度曲线的影响

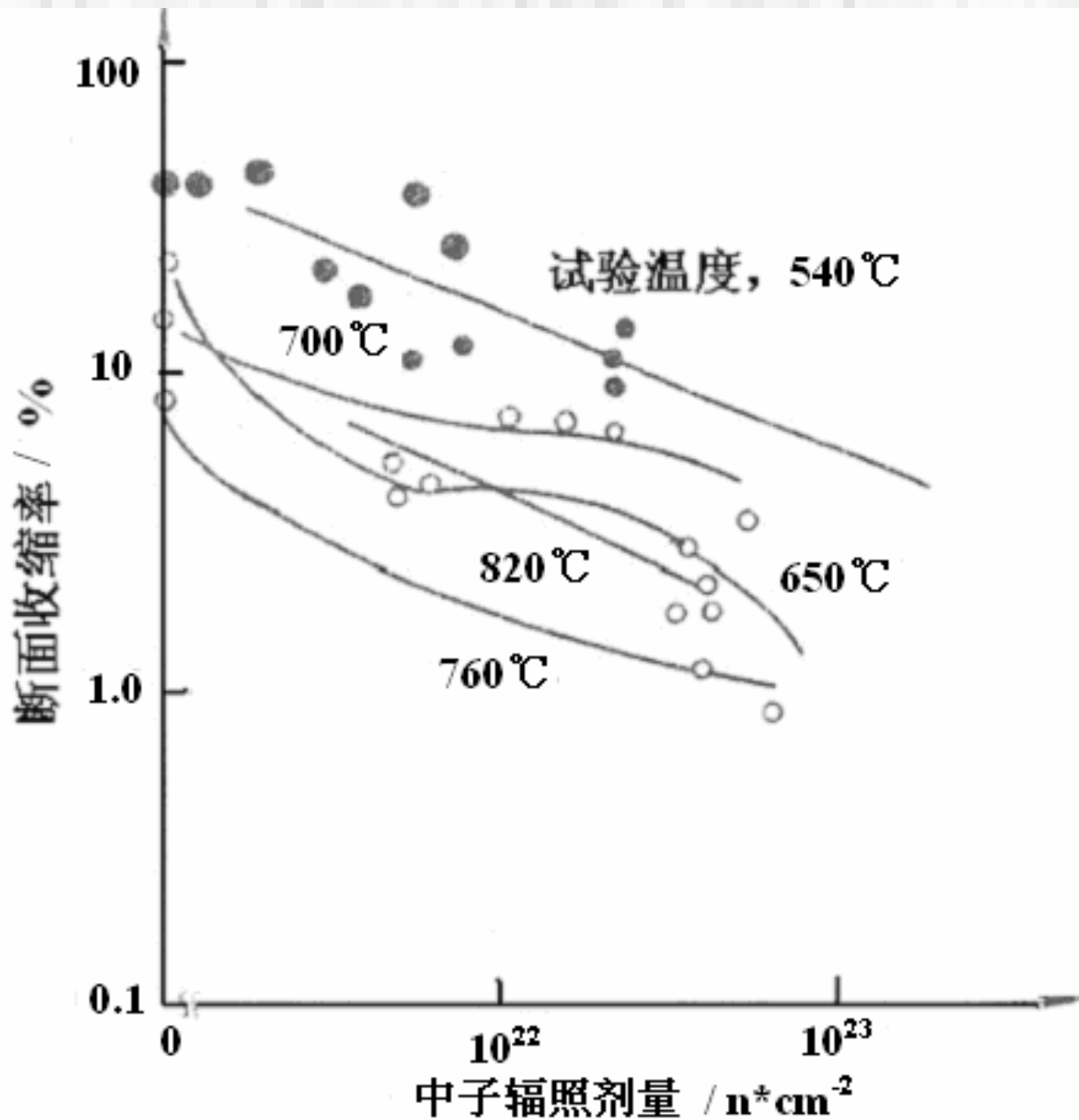


图6-44 快中子辐照对AISI316奥氏体不锈钢塑性的影响

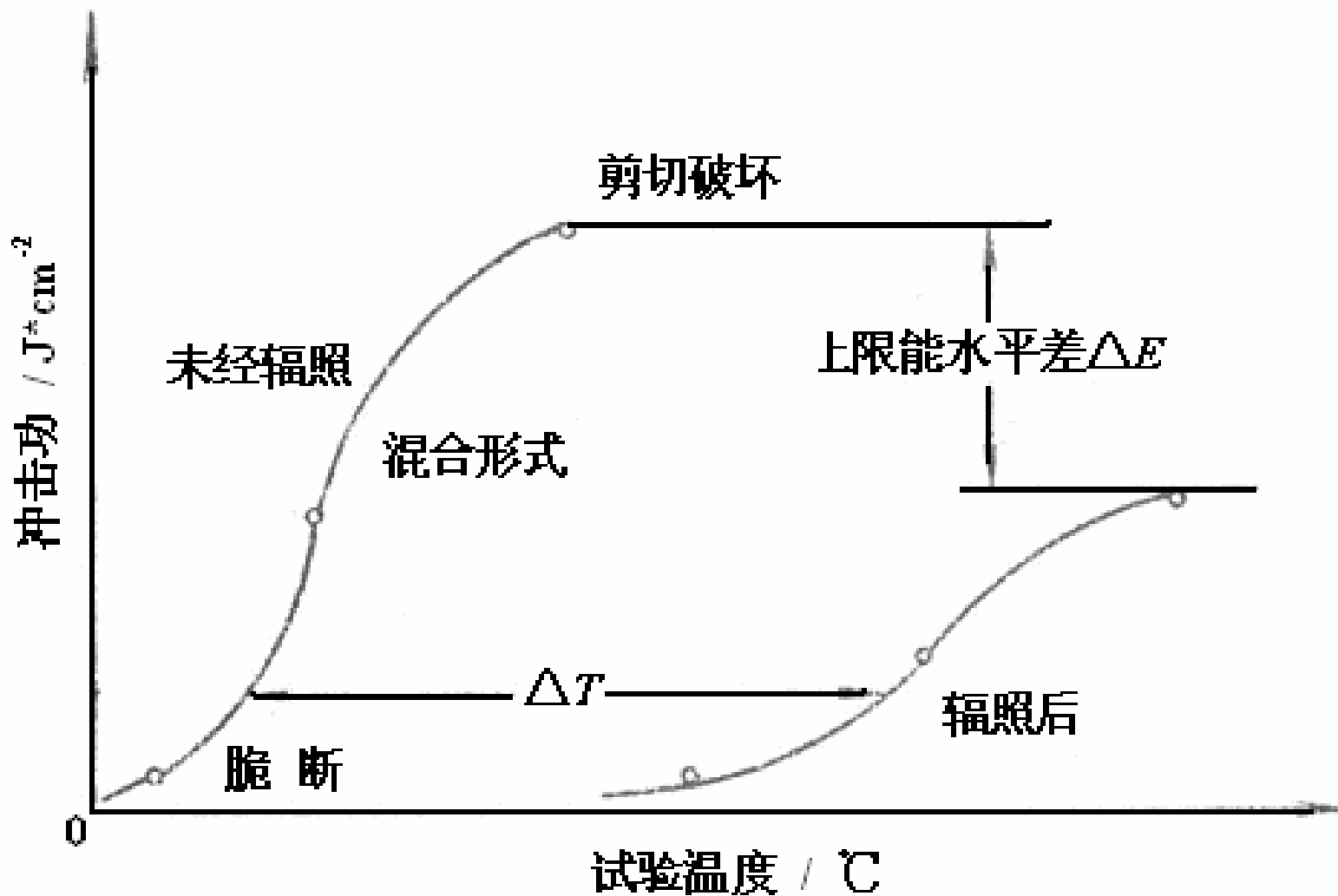


图6-42 辐照对铁素体钢Charpy-V冲击功与试验温度的关系

辐照脆性的特点：

- (1) 完全韧性断裂冲击功的绝对值降低，即辐照后冲击温度曲线上限的水平段下降了 ΔE 。
- (2) 辐照后脆性转变温度提高了 ΔT 。

ΔE 和 ΔT 在辐照脆性评定中是两个重要的性能指标。许多文献根据钢材经辐照后测定的 ΔE 和 ΔT 值，建立起由辐照剂量来推断 ΔE 、 ΔT 的经验公式：

$$\Delta T = a + b \log(\phi t) + c(\log \phi t)^2 \quad (6-15)$$

式中 a 、 b 、 c 是常数。 ϕt 为辐照剂量(n/cm^2)。

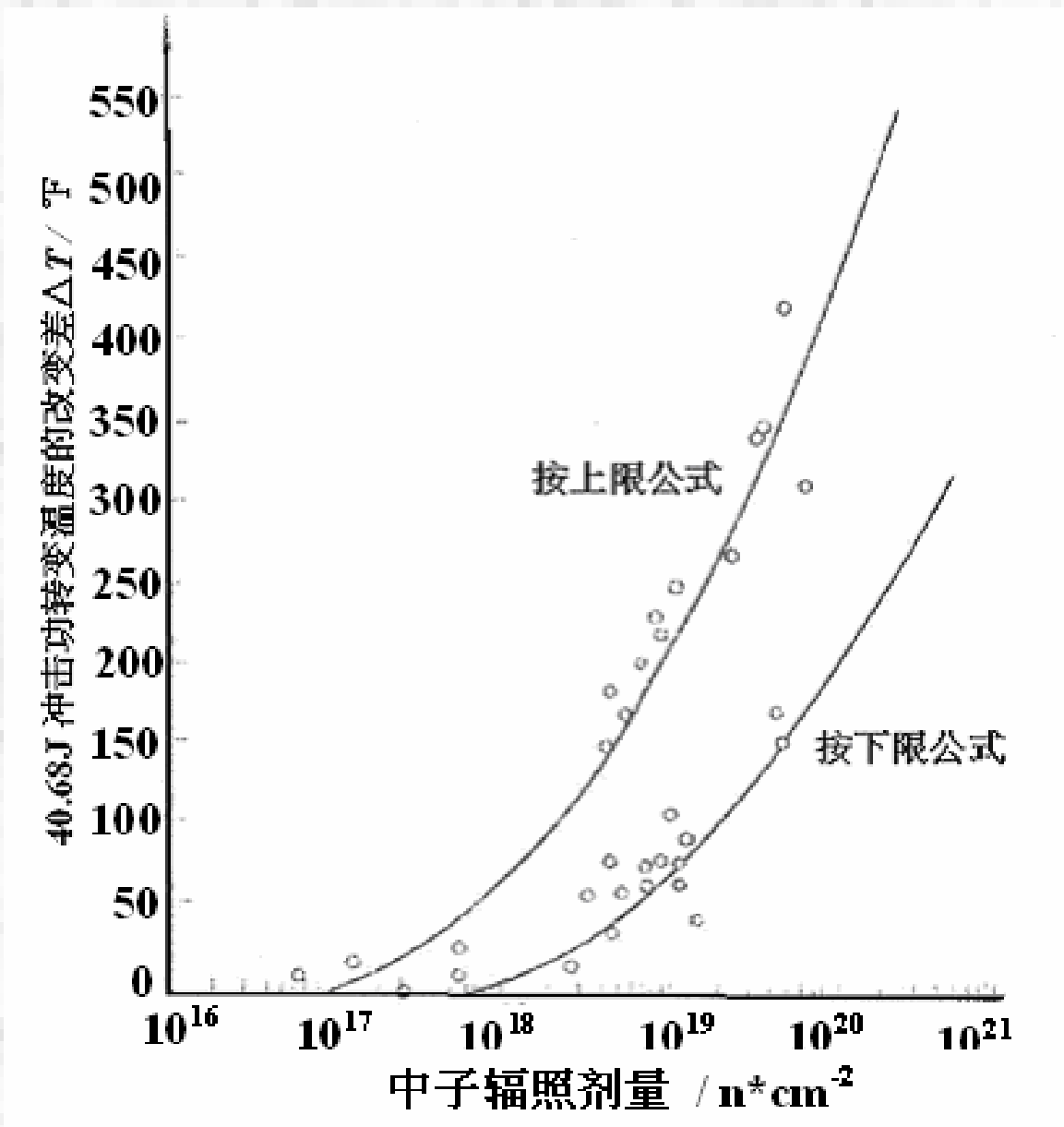


图6-43 辐照对A302钢 ΔT 的影响

6.5.3 辐照致脆机理

- 1) 在 高能粒子的作用下，材料内部的点阵原子会发生离位效应，产生离位峰和热峰，造生空洞和位错环等缺陷。这些缺陷会引起晶格畸变，对位错运动起到阻碍作用，从而使材料硬化、塑性和韧性下降、脆性转变温度升高。
- 2) 在金属内部产生气态裂变产物。这些反应产生物常扩散到晶体缺陷处，并在那里聚集成气泡，当气泡压力足够大时可能引起内部开裂；
- 3) 辐照时局部受热造成晶体局部膨胀，有些晶体热膨胀的各向异性程度可能比较严重，这将在取向混乱的多晶体内产生内应力。

6.5.4 辐照损伤的回复与控制

受到辐照损伤的材料当所处的环境温度有利时，间隙原子或空位会在热激活的作用下迁移使Frenkel对复合，从而使因辐照而形成的缺陷消灭一部分甚至全部；随着内部缺陷的消失，材料的物理、化学、力学性能也不断得到恢复，这种现象称为**辐照损伤退火效应**。

经辐照后的低碳钢在退火过程中，明显的回复是从350℃开始，在500℃左右时回复率可达100%。

辐照损伤退火温度 T 可按 $T(K) = Q \times 10^3 / 296.5$ 计算，式中 Q 为自扩散激活能。

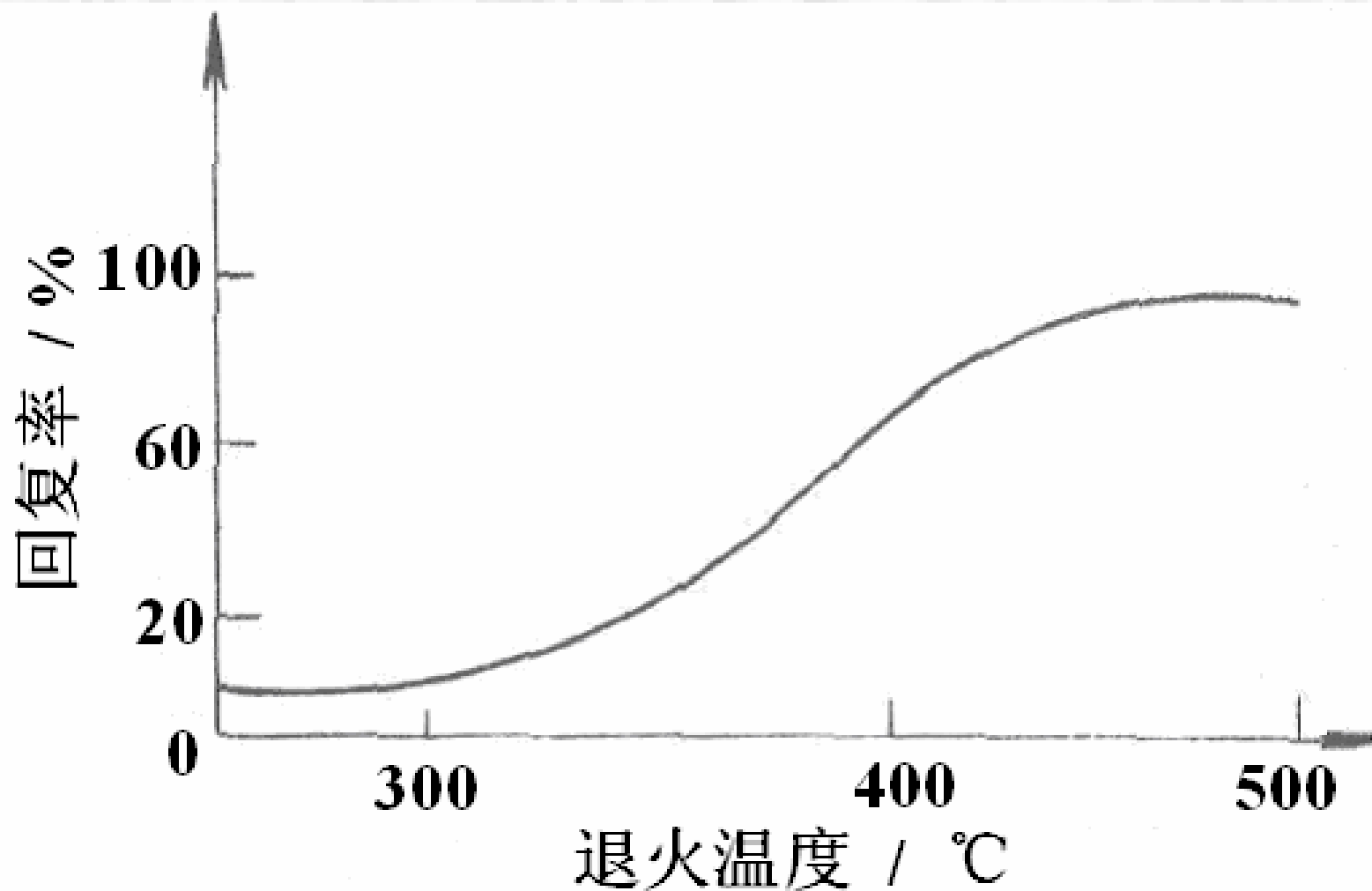


图6-46 受辐照后低碳钢的力学性能随退火温度的变化曲线

表6-6 典型材料的辐照损伤退火温度

材 料	自扩散激活能 Q J/mol	退火温度, K	
		计算值	试验值
0Cr18Ni9Ti	270	910	800~900
20号钢	240	810	750~830
铍	158	530	623~700
铝	142	480	423
石 墨	680	2300	2200~2300
锆-2	92.1	604*	550~770
铜	205	690	600
镁	134	450	470

* $D_0 = 3 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$

6.5.5 抗辐照损伤材料

反应堆材料除应具有足够的力学性能、耐蚀和热强性外，还应具备抗辐照的特点。因此需要从以下几方面采取措施：

- 1) 冶炼前严格控制原料中天然有害杂质(痕迹元素)和辐照敏感元素(Cu, P)的含量。
- 2) 尽量减少钢中非合金化元素，尤其是硅的含量。
- 3) 真空除气要充分，尽量减少气体含量尤其是氧和氮，以便减少非金属夹杂物，提高钢的纯洁度。
- 4) 在满足韧性要求下，Ni量不宜过高，取中上限为宜；在满足强度要求下，碳取中限较好。若为了改善

钢的韧性而需要提高Ni量时，应尽量降低Cu、P量。

- 5) $Cu \leq 0.03$ 时，铜和镍相互增大辐照脆化的趋势明显减小，因此在可能的情况下应尽量降低Cu和P含量。若降Cu实在有困难，降低磷含量。
- 6) 锻压比尽可能地高，如能达到等轴晶最好；奥氏体化温度不宜过高，应保证晶粒度 ≥ 5 级，热处理组织最好是下贝氏体。



6.6 液(固)态金属脆性

6.6.1 现象和特点

1) 定义:

当低熔点金属与高熔点的金属接触时，在一定的温度和拉应力作用下，在高熔点金属中发生的脆性断裂现象，称为**金属脆性** (ME)。其中的低熔点金属可以是固相(SME)、也可以是液相(LME)。

2) 金属脆性的特点:

- (1) 必须要有拉应力存在，拉应力可以是工作应力，也可以是残余应力；
- (2) 只有在特定的金属-金属组合体系中，才会产生金属脆性；

表6-7 易发生金属脆性的金属-金属组合体系

环脆金属	Al合金	Cu合金	钢	Mg合金	Ni合金	Ti合金	Zr合金
Bi		L					
Cd			L, S			L, S	L, S
Ga	L	L	L				
Hg	L	L, S	L		L	L	
In	L, S	L	L, S				
Li		L	L		L		
Na	L, S	L		L	L		
Pb		L	L, S				
Sn	L	L	S				
Zn	L		L, S	L			

注：L指液态金属脆性；S指固态金属脆性

- 3) 金属脆性，只会在特定的温度和应力（应变）速率下发生；
- 4) 低熔点金属必须能润湿高熔点金属，但一般情况下两者间相互不溶、且不形成金属间化合物；
- 5) 金属脆性的裂纹，通常是多枝裂纹或与主裂纹相连接的网状裂纹。在断口上，多为沿晶断口，也有穿晶解理断口，并常在断口表面上含有低熔点的金属。这是判断金属脆性断裂的主要依据。

6.6.2 典型材料的金属脆性

1) 钢的金属脆性

液态或固态金属镉、钠、汞、锡、铅、铋、锌、铟、锂和碲等，均能使钢发生金属脆化。

a) 4340钢/镀镉体系

* 温度：4340钢脆性裂纹的长度与试验温度呈良好的指数关系；试验温度越高，裂纹的长度越大。

* 强度：4340钢的强度水平对其金属脆性也有较大的影响；当钢的强度在950~1250MPa时，钢对金属脆性断裂不敏感，而在强度大于1250MPa后，发生金属脆性的敏感性明显增大。

* 裂纹扩展速率：

在金属脆性的裂纹扩展速率 $da/dt \sim K$ 曲线上也存在三个区域：

在I区：当 $K < K_{ICME}$ 时，金属脆性裂纹不发生扩展；但 K 超过 K_{ICME} 后，脆性裂纹开始迅速扩展。因此把 K_{ICME} 称为发生金属脆性破裂的门槛值。

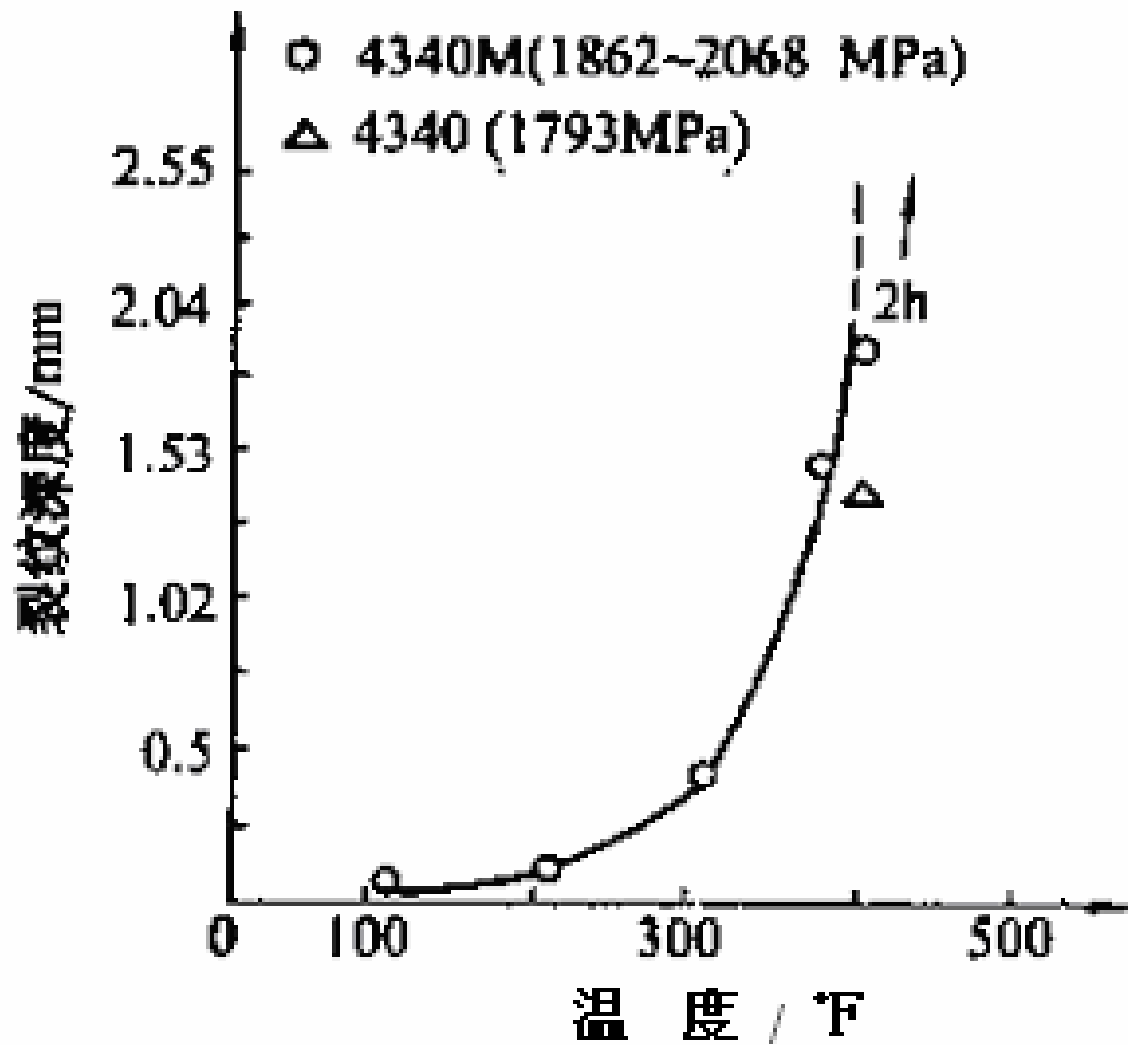


图6-47 温度对4340M和4340钢镉脆裂纹深度的影响
 (压力板螺栓的外加扭矩为90N·m，应力为该温度下合金 σ_s 的90%)

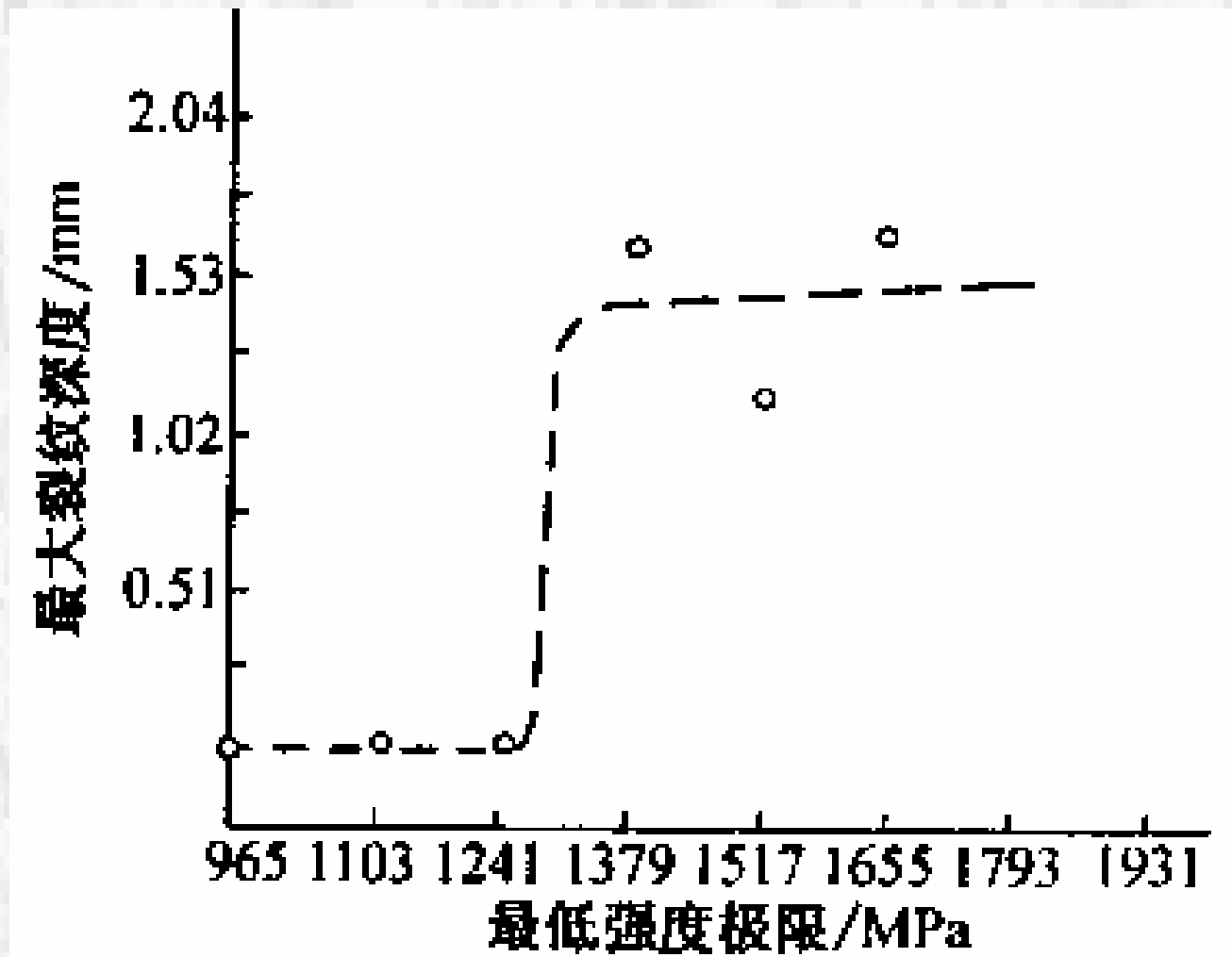


图6-48 镀镉4340钢的开裂敏感性与热处理强度水平的关系
 (压力板螺栓的外加扭矩为90N·m, 应力为该温度下合金 σ_s 的90%)

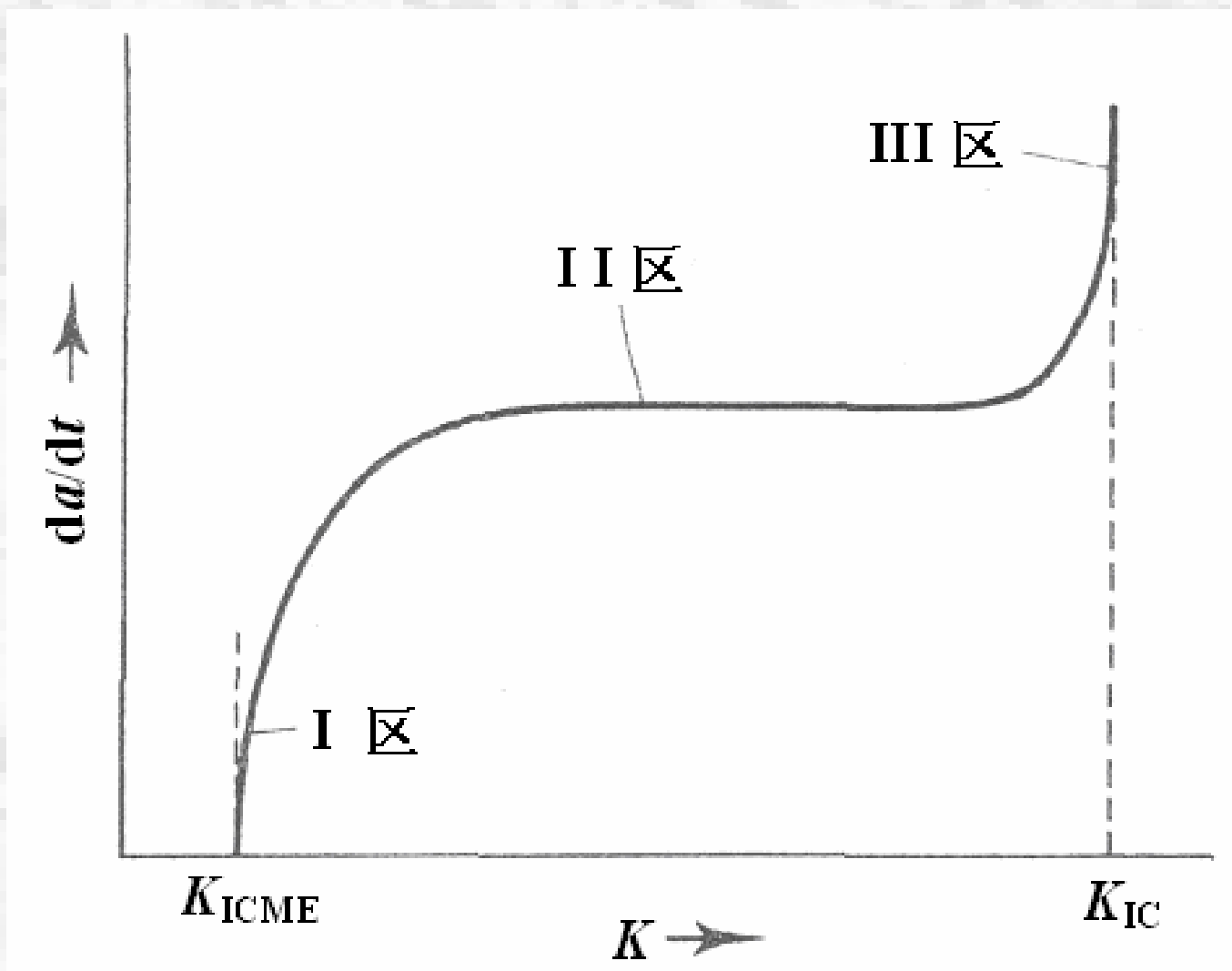


图6-49 金属脆性裂纹扩展速率 da/dt 与应力强度因子 K 的关系

在II区： da/dt 为常数，与 K 无关，仅受到脆化物质传输到裂纹尖端速率的影响。

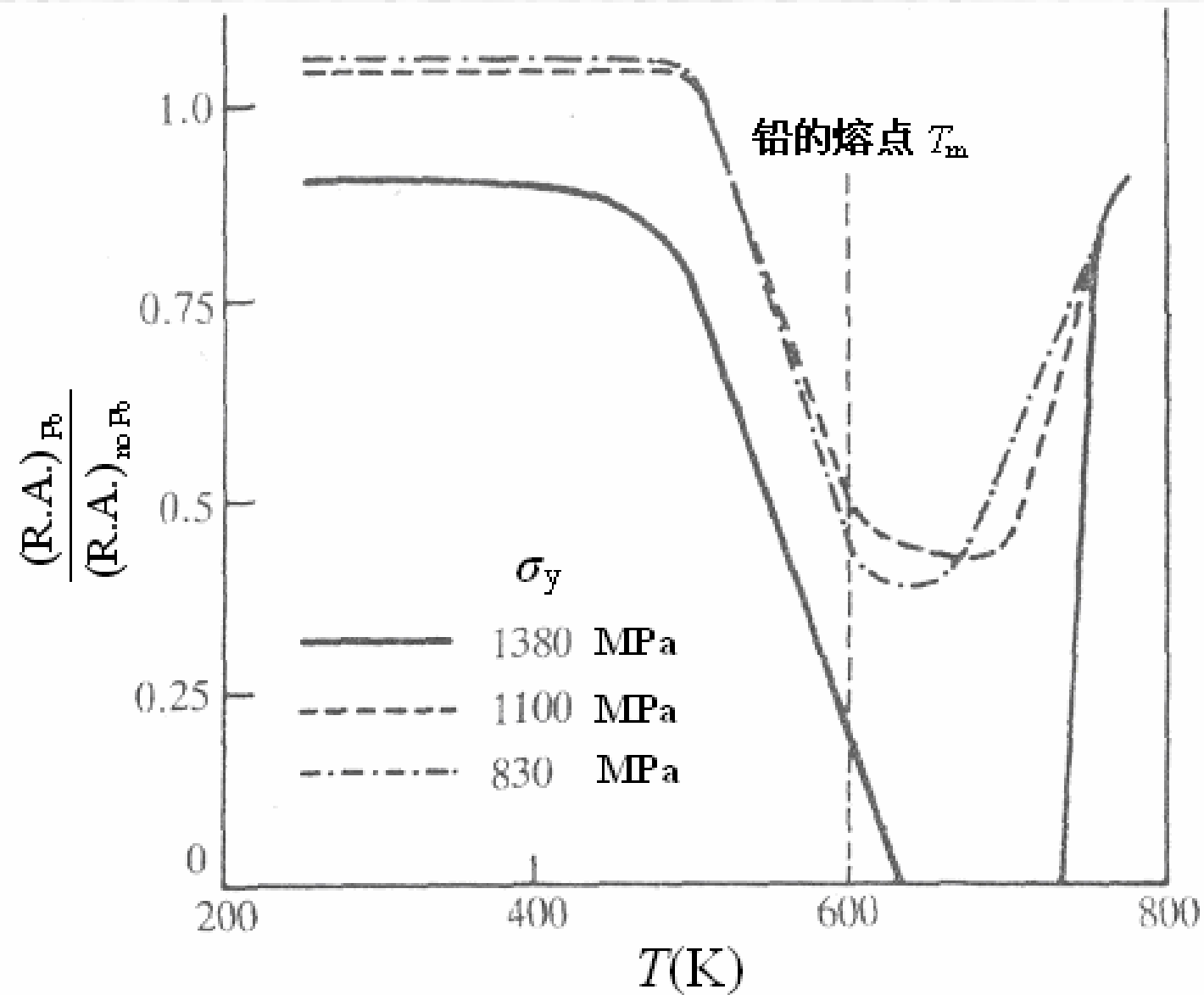
在III区：因金属脆性裂纹的应力强度因子 K_I 接近材料的 K_{IC} ，裂纹扩展速率急剧增大。

b) 4145钢/Pb体系

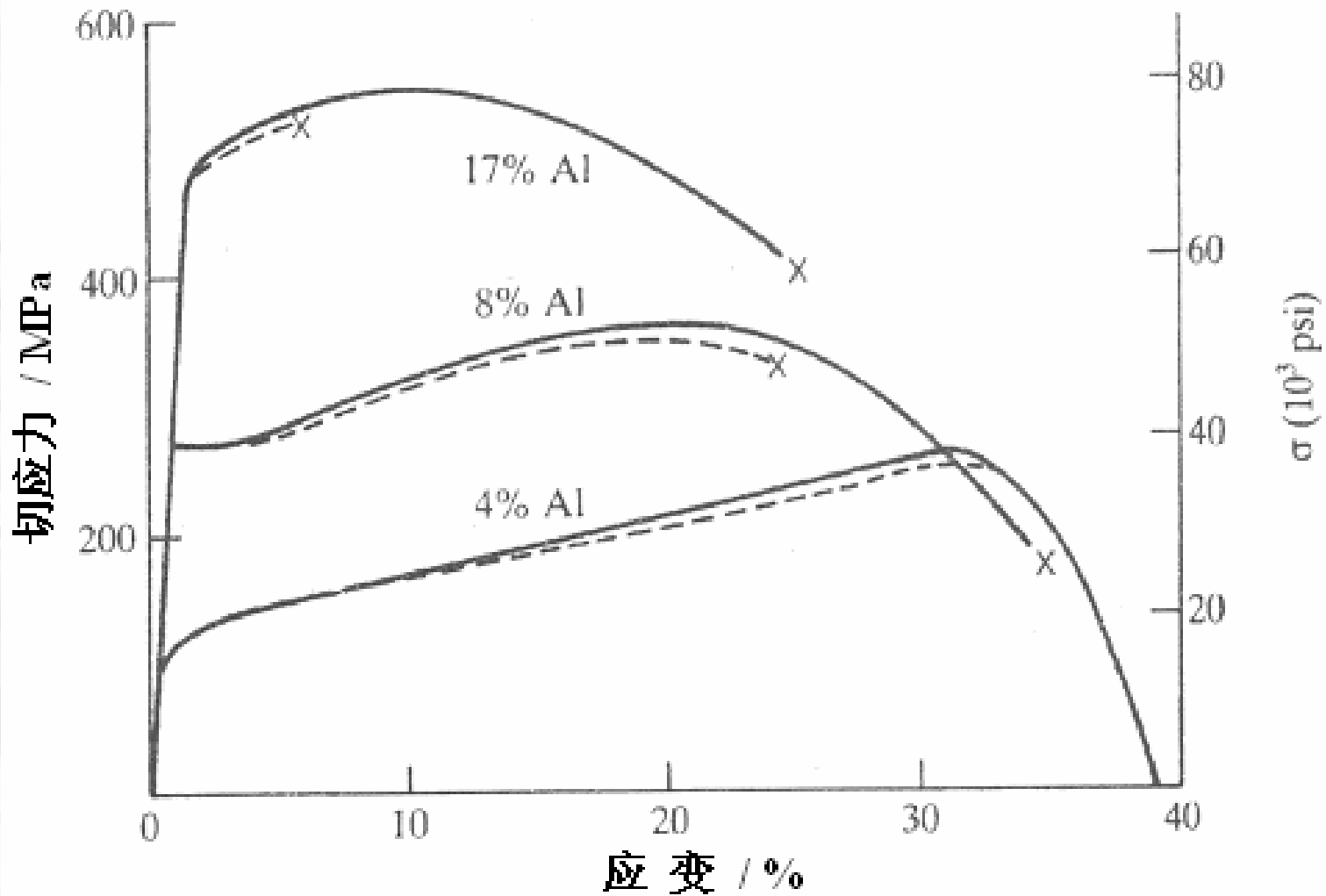
在Pb的熔点附近，含Pb钢的断面收缩率明显降低，且存在一个易发生金属脆性的温度敏感区间。低于此温度区间时，Pb的活动性较小，不足以及时达到裂纹尖端，金属脆性的敏感性很小；高于此温度区间后，塑性因温度较高而得以回复，脆性降低。

增大应变速率，此温度区间将向温度升高的方向移动。

c) Fe-Al合金/Hg-In体系：延伸率和断面收缩率下降。



铅对不同强度的4145钢断面收缩率（R.A.）的影响



液态Hg-In涂层对Fe-Al多晶体拉伸应力-应变曲线的影响
 (实线) 无Hg-In涂层； (虚线) 有Hg-In涂层

2) 铝合金的金属脆性

对高强铝合金，能发生金属脆化的环境介质主要有汞、镓、钠、铟、锡和锌等。2024铝合金在373K、镀汞条件下的临界应力 σ_{ME} ，约为屈服强度的30%。

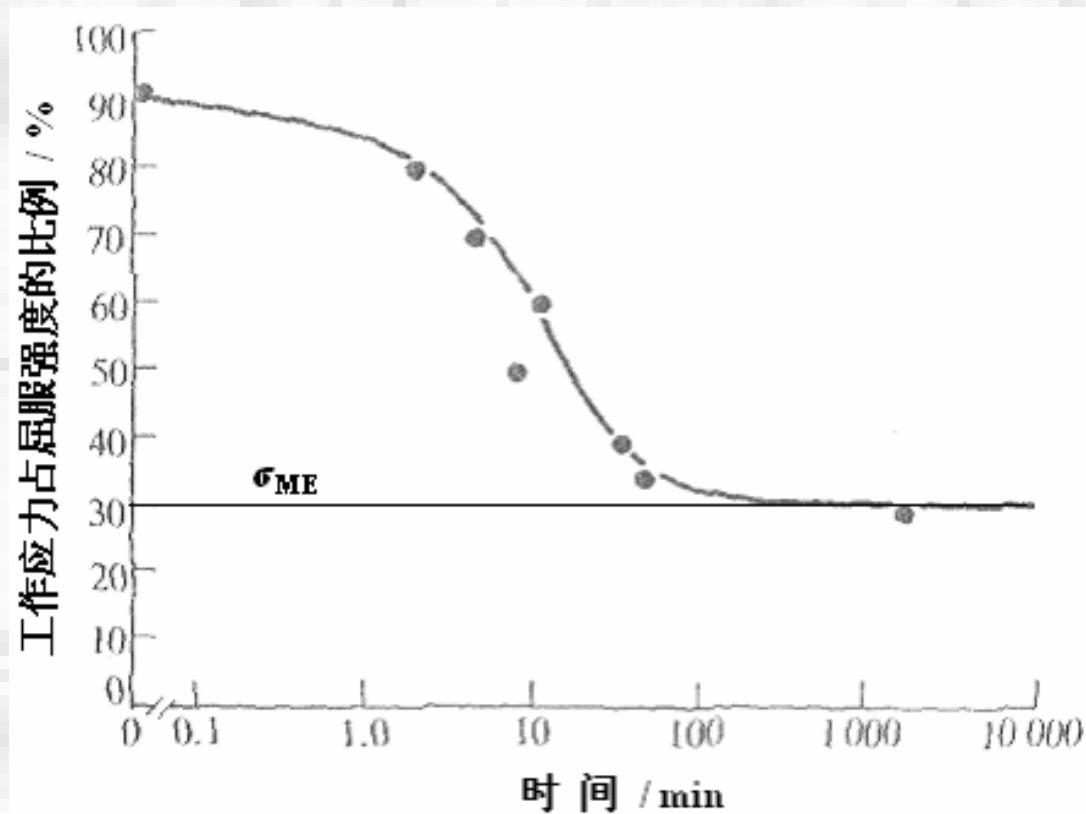


图6-50 2024铝合金的滞后断裂应力与时间的关系曲线

3) 钛合金的金属脆性

钛合金在镉和汞的环境中，也能发生金属脆化。

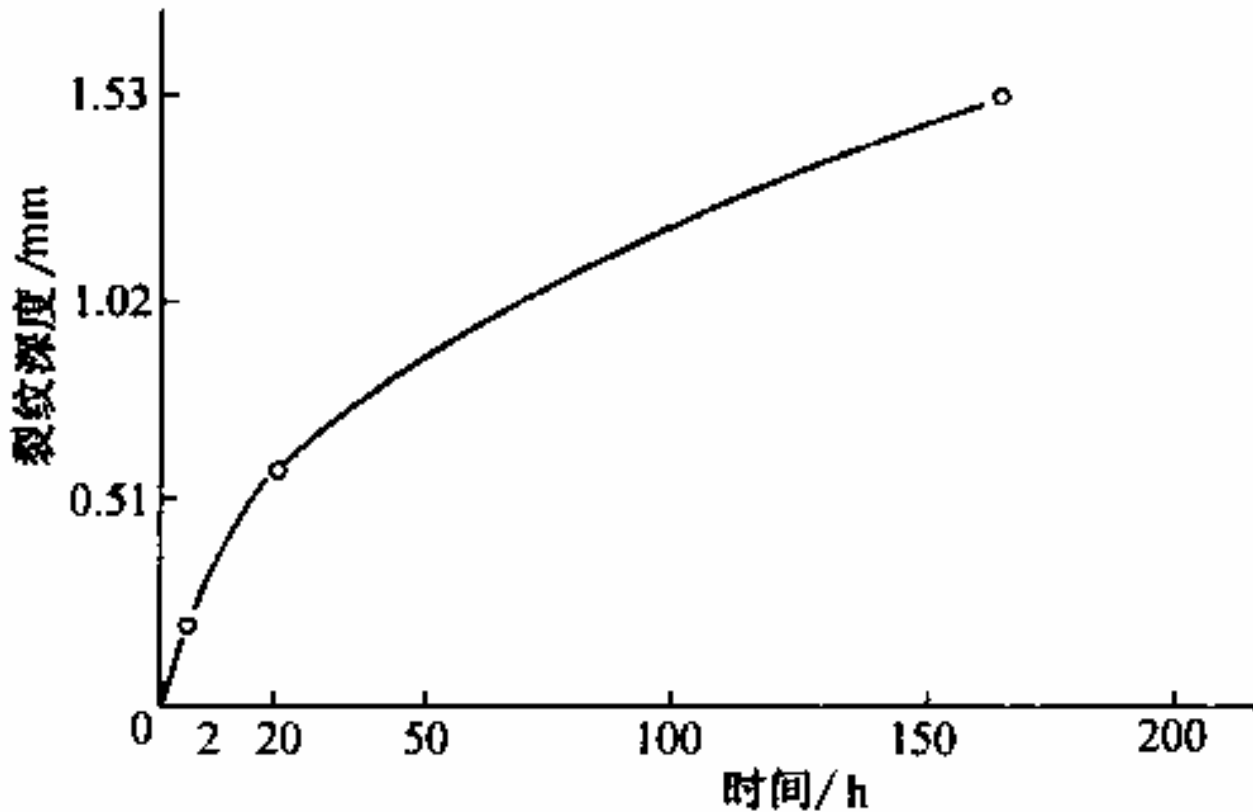


图6-51 149°C时，镀镉Ti-6Al-4V试样的裂纹深度与时间的关系曲线
(压力板螺栓的外加扭矩为90N·m，应力为该温度下合金 σ_s 的90%)

4) 其它材料的金属脆性

除钢、铝合金和钛合金外，其他金属和合金在特定的条件下也会出现金属脆性，如Zn单晶在液态Hg中的金属脆性等。

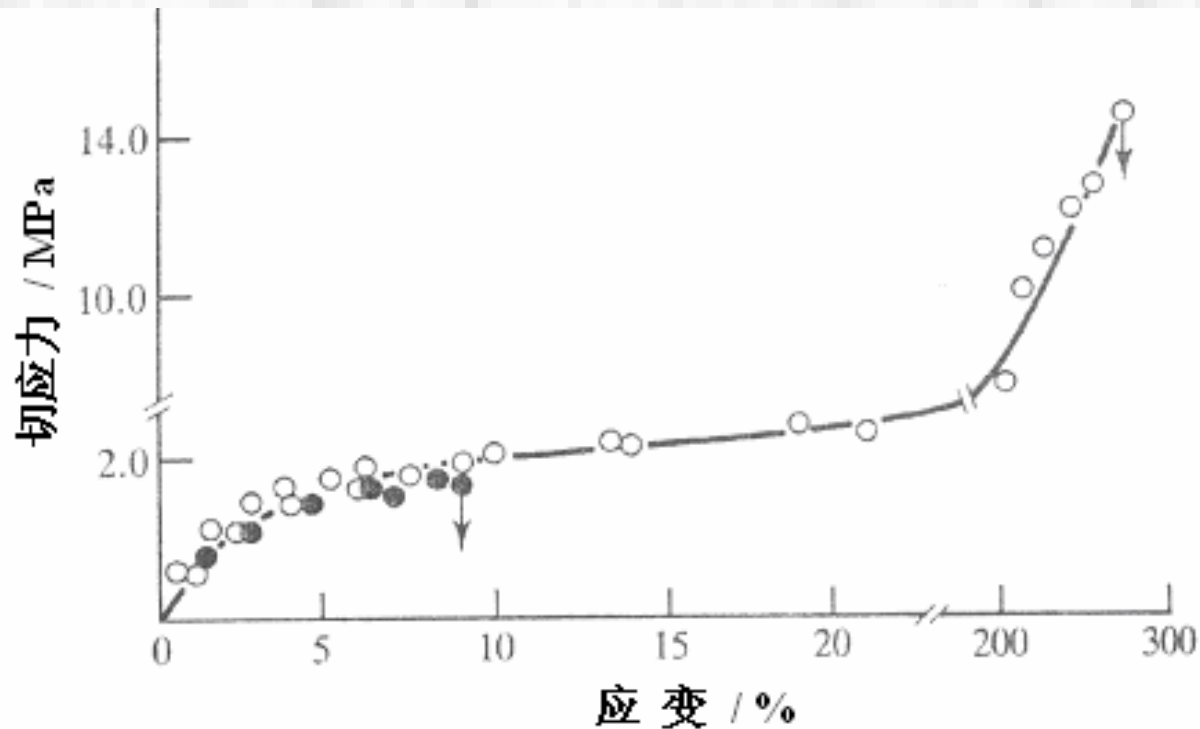


图6-52 锌单晶在室温下的剪切应力-应变曲线
(●) 涂覆汞层; (○) 未涂覆汞层

6.6.3 金属脆性的机制

与应力腐蚀、氢致开裂、腐蚀疲劳一样，金属脆性的断裂也存在裂纹的萌生、扩展和断裂的过程。

- 1) 吸收环境脆化粒子降低内聚能模型 (SJKW)：环境吸附粒子被裂纹尖端所吸收 (图6-53)，从而降低了材料原子间的结合能和键合力 (图6-54a)，从而使材料的断裂强度 σ_f 降低 (图6-54b)。
- 2) 环境脆化粒子吸附降低塑性流变阻力模型(Lynch)：环境吸附离子吸附在裂纹尖端 (图6-55)，降低了材料的塑性流变阻力，从而使裂纹尖端的剪切应力增大，裂纹更容易与裂纹后端的孔洞 (第二相与基体界面间的开裂) 连接，加速了裂纹的扩展。

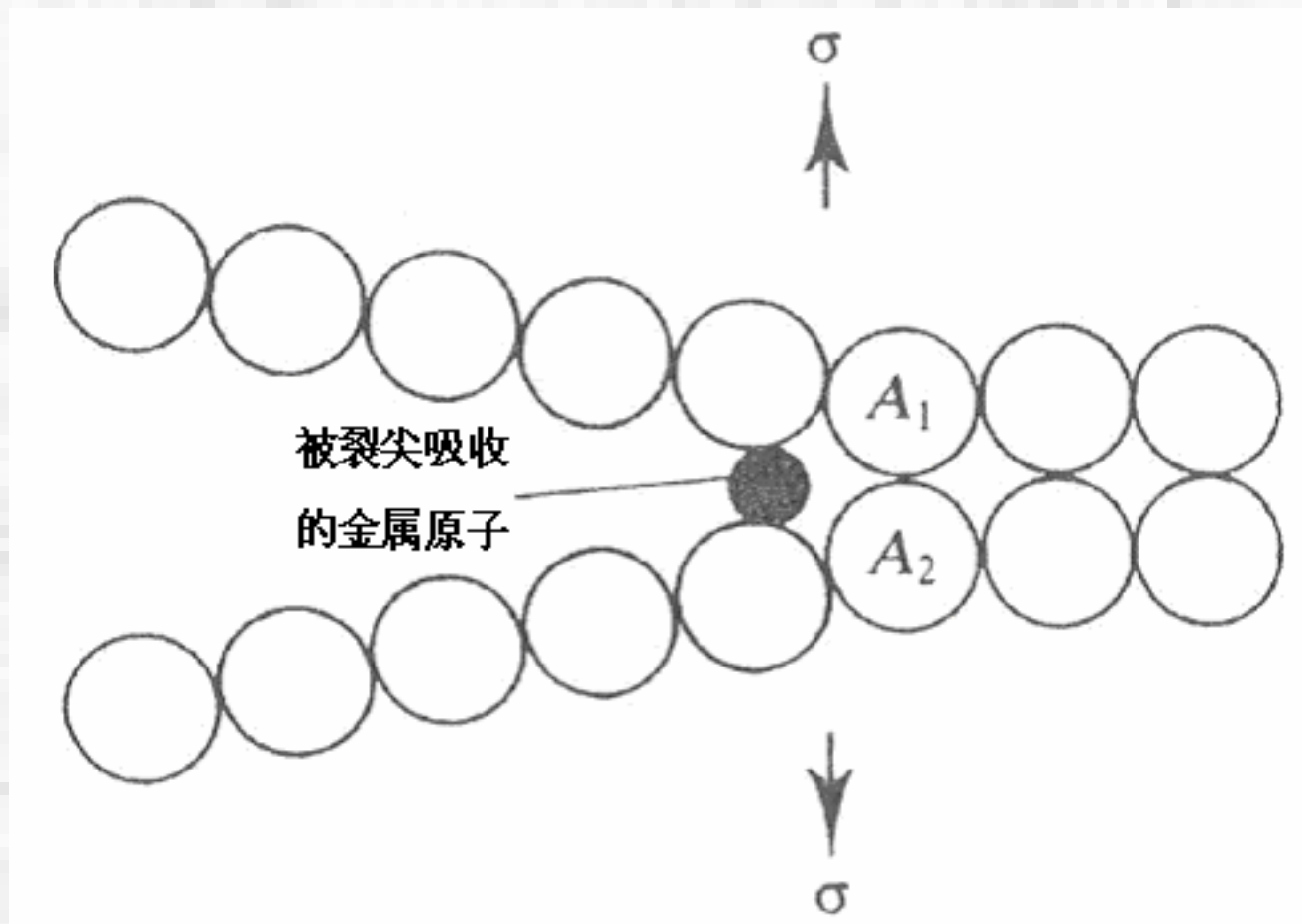
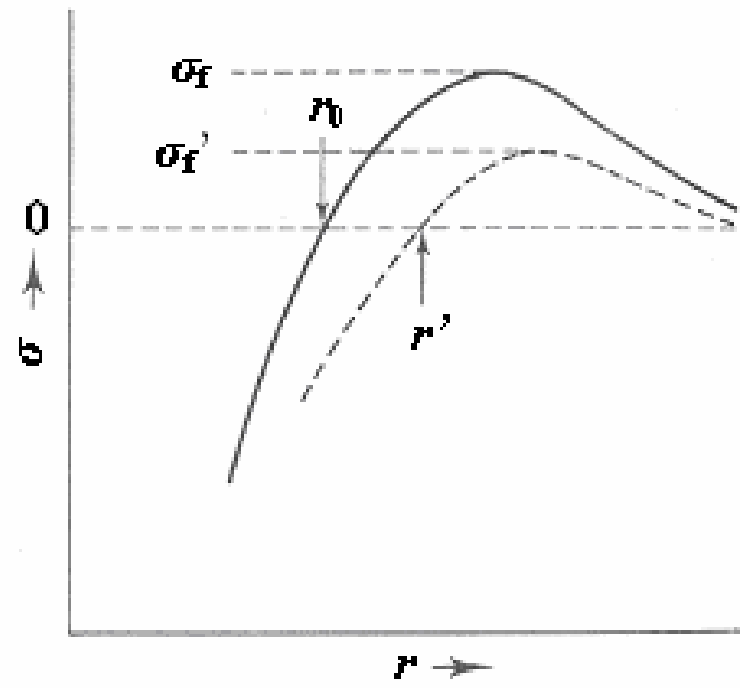
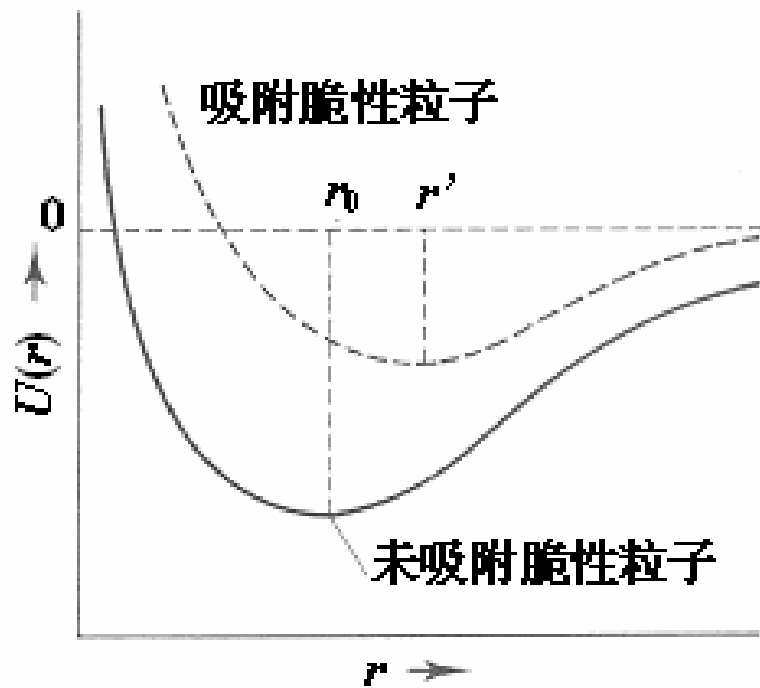


图6-53 裂尖吸收脆性粒子降低内聚能模型示意图



(a) 结合能

(b) 结合强度

图6-54 裂尖吸收脆性粒子前后的结合能、结合强度与原子间距的关系曲线

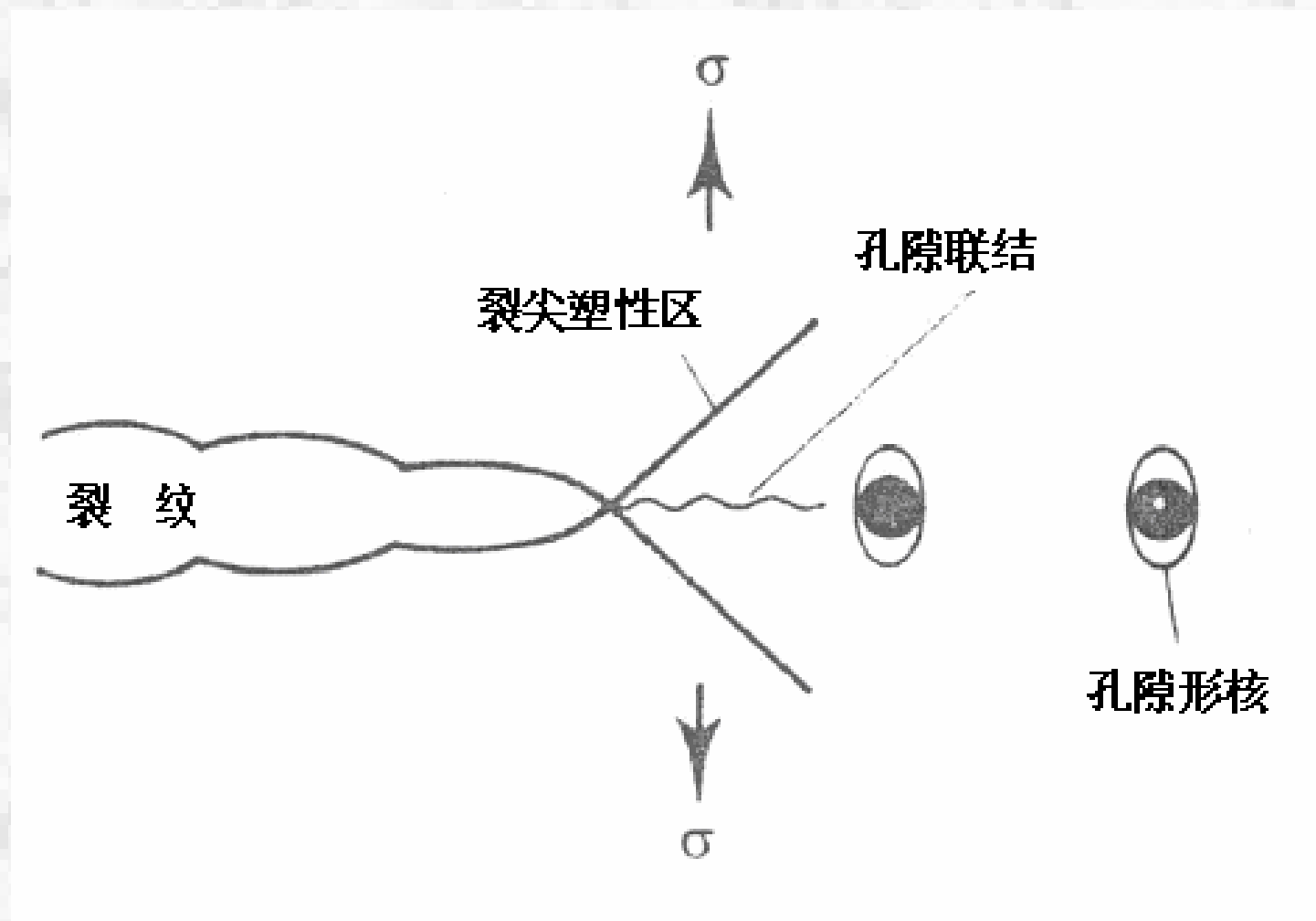


图6-55 液态金属脆性中的化学吸附增加裂尖滑移示意图

不管是SJKW模型还是Lynch模型，发生金属脆性破坏的必要条件是环境致脆粒子到达并吸附在裂纹尖端。

* 如致脆粒子为液态时（液态金属脆性），因液态金属的粘度低、流动性好，粒子可通过流动的方式到达裂纹尖端。

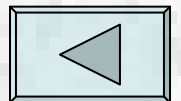
* 当致脆粒子为固态时，可通过固态物质的升华或表面扩散达到裂尖，因而固态金属脆性的裂纹扩展速率与物质的升华热和表面扩散激活能有关。

对由表面扩散控制的固态金属脆性裂纹速率，可利用下述的关系进行计算：

$$D_s \approx \frac{x^2}{2t} \quad (6-19)$$

式中 D_s 为低熔点金属原子界面扩散系(cm^2/s)； x 是原子扩散的距离(cm)； t 是原子扩散的时间(s)。

当温度一定时， D_s 为常数，且为温度的指数函数。若以裂纹的起裂至断裂的长度定为 x ，则 t 即为起裂至断裂的时间。因而用上式可以进行金属脆性断裂寿命的估算。



6.7 无机材料的环境脆性

6.7.1 现象和特点

当无机材料长期置于腐蚀性环境如潮湿气体(空气、氮气、水蒸汽等)、水性溶液(氨水、NaOH等)、有机溶剂(甲苯、甲醇、乙醇、甲酸酰胺等)等中使用、并受到外部机械载荷的影响时，材料的强度会随着时间的延长而降低；或材料内部的裂纹将缓慢扩展。把这种现象称为*无机材料的应力腐蚀破坏（应力腐蚀断裂）*，或*无机材料的环境脆性*。

表6-8 玻璃和陶瓷材料在不同环境中的压缩强度
 (加载速率为 2.1×10^{-6} m/s)

环 境	液 氮 77K	干燥氮气 513K	饱和水蒸汽	
			298K	513K
材 料	强 度 / MPa			
熔凝硅玻璃	453	445	384	253
花岗岩	258	136	162	41
巴西玻璃	563	440	360	247
MgO晶体	210	184	98	55
Al ₂ O ₃ 晶体	1050	804	759	471

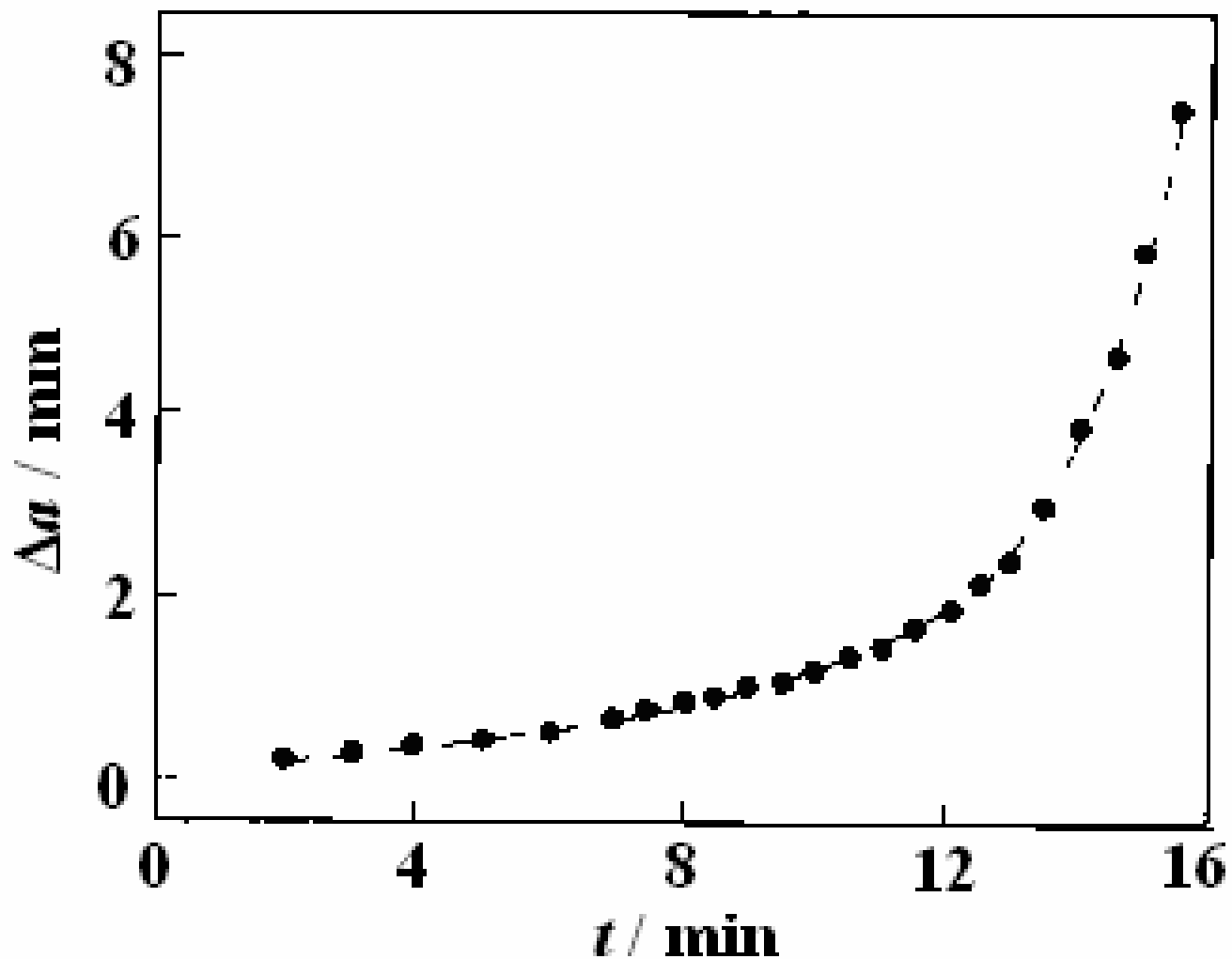


图6-56 钠钙玻璃在湿度为50%空气中的裂纹扩展行为

6.7.2 玻璃和陶瓷材料的环境脆性

1) 玻璃

* 在潮湿的空气环境中，硼硅酸玻璃的静态疲劳曲线下移；同样断裂时间下，潮湿空气中材料的强度约为干燥空气的40%。

* 玻璃的强度除与空气的湿度有关外，还与环境的试验温度有关。在材料的断裂强度与试验温度曲线上，存在一个强度明显降低的温度敏感区间。当温度低于此温度区间下限时，由于原子的活性小，空气中的 H_2O 分子扩散到裂纹尖端的速度较低，因而裂纹尖端的腐蚀速率较小。而高于此温度区间后，因材料表面水蒸气吸附能力的下降，及高温下裂纹尖端塑性变形能力的增加，材料发生脆化的程度较低。

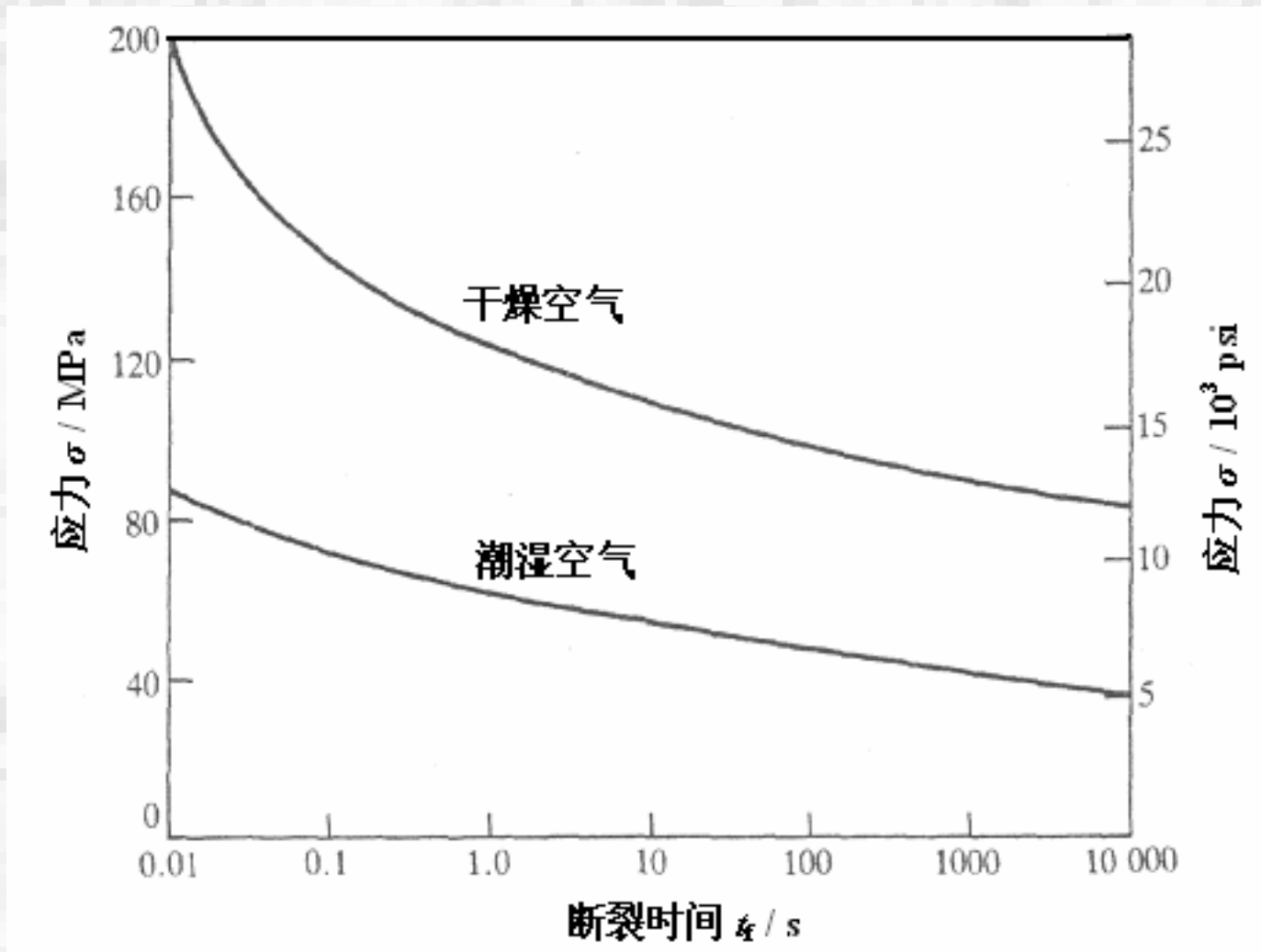


图6-57 硼硅酸玻璃在干燥和潮湿空气中的静载疲劳曲线

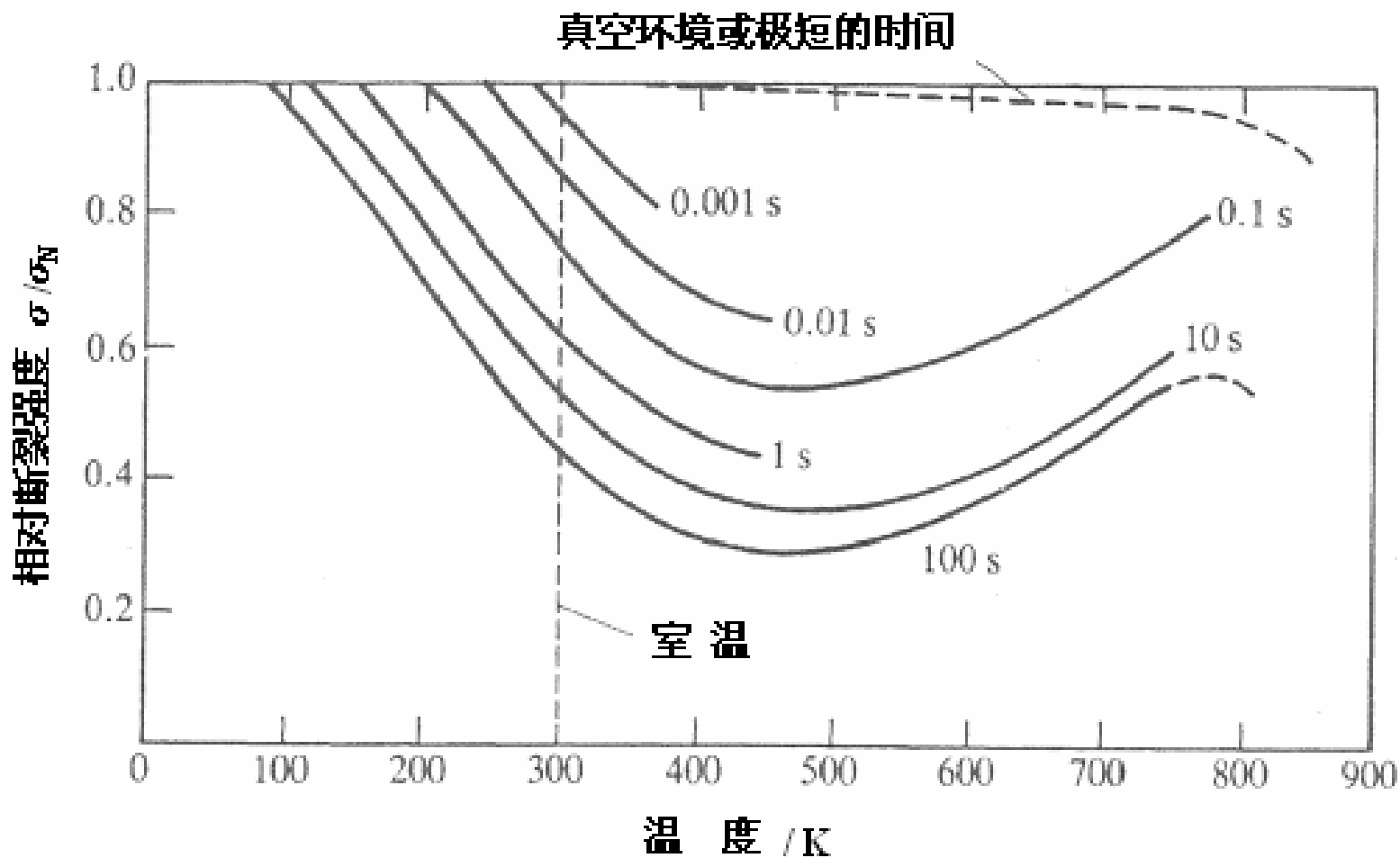


图6-58 玻璃的相对断裂强度与潮湿空气中暴露时间、试验温度的关系（ σ_N 是在液氮介质中的断裂强度）

* $da/dt \sim K_I$ 曲线，可分为三个区域：

(1) 在应力强度较小的I区，也存在应力强度的门槛值 K_{th} ，此门槛值随空气湿度的增加而降低；

(2) 在曲线的平台即II区域，裂纹扩展速率几乎与外加应力场强度 K_I 无关，只是仍然明显地依赖于环境介质中的水汽含量；

(3) 当应力场强度 K_I 继续增大时，裂纹扩展速率又随应力场强度 K_I 的增大而增大，但此时环境介质中的水汽含量对 $da/dt \sim K_I$ 曲线的位置就不再有影响。

2) 陶瓷材料

大多数单晶或多晶陶瓷材料如氧化铝、氧化锆、碳化硅、氮化硅等在特定的环境条件如潮湿气体（空气、氮气、水蒸汽等）、水性溶液（氨水、NaOH等）、有机溶剂（甲苯、甲醇、乙醇、甲酸酰胺等）等介质中使用时，也会表现出强度损失和裂纹缓慢扩展的行为，从而产生环境脆性断裂。

如莫来石陶瓷（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）在水（ $\text{pH}=7$ ）和NaOH溶液（ $\text{pH}=10$ ）中进行静态疲劳试验时，也存在强度损伤和延滞断裂的现象（图6-60）。

如 Al_2O_3 晶体在潮湿空气中的缓慢裂纹扩展行为，与玻璃的裂纹扩展曲线相类似（图6-61）等。

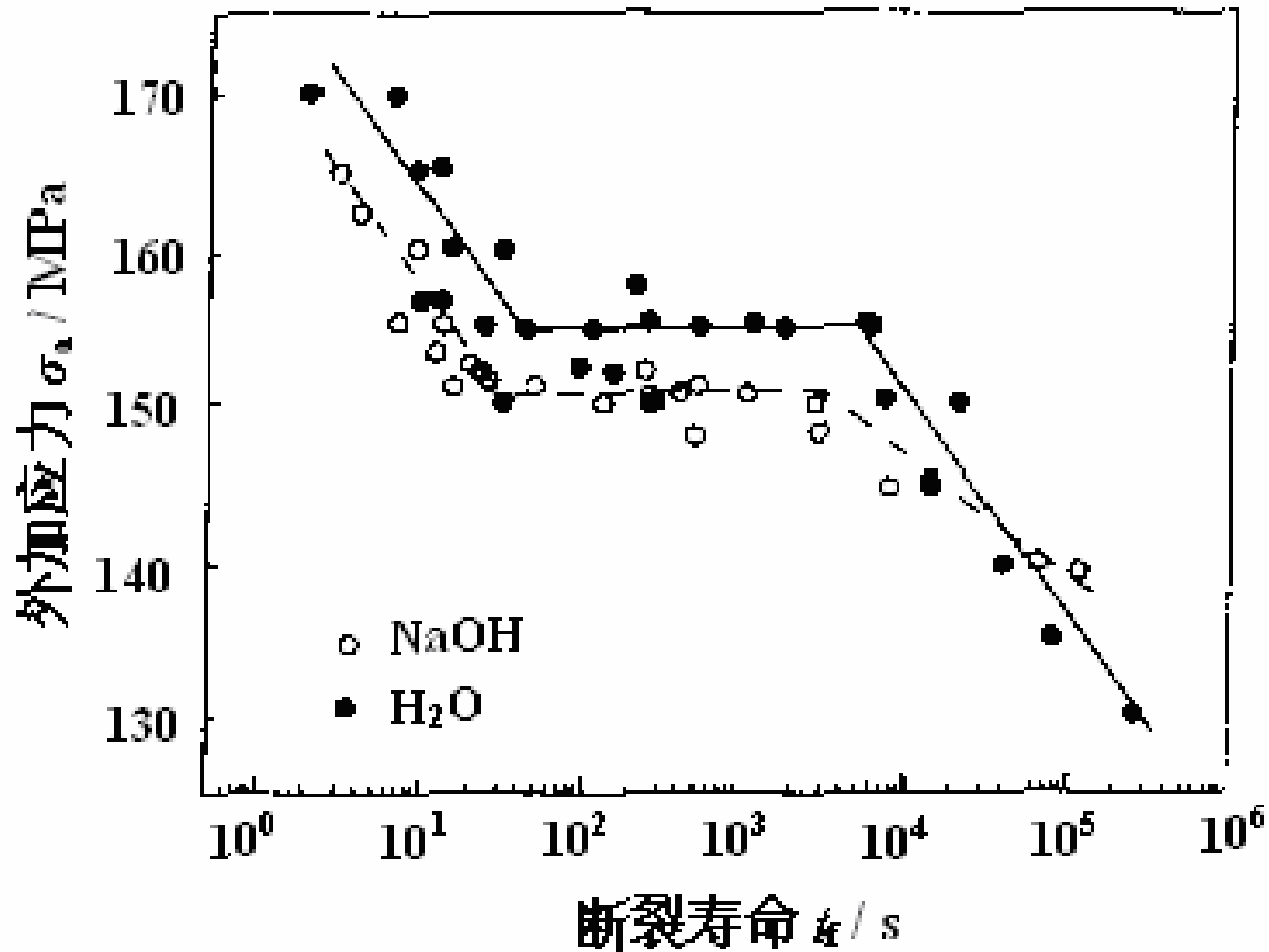


图6-60 莫来石陶瓷在不同环境介质中的静态疲劳曲线

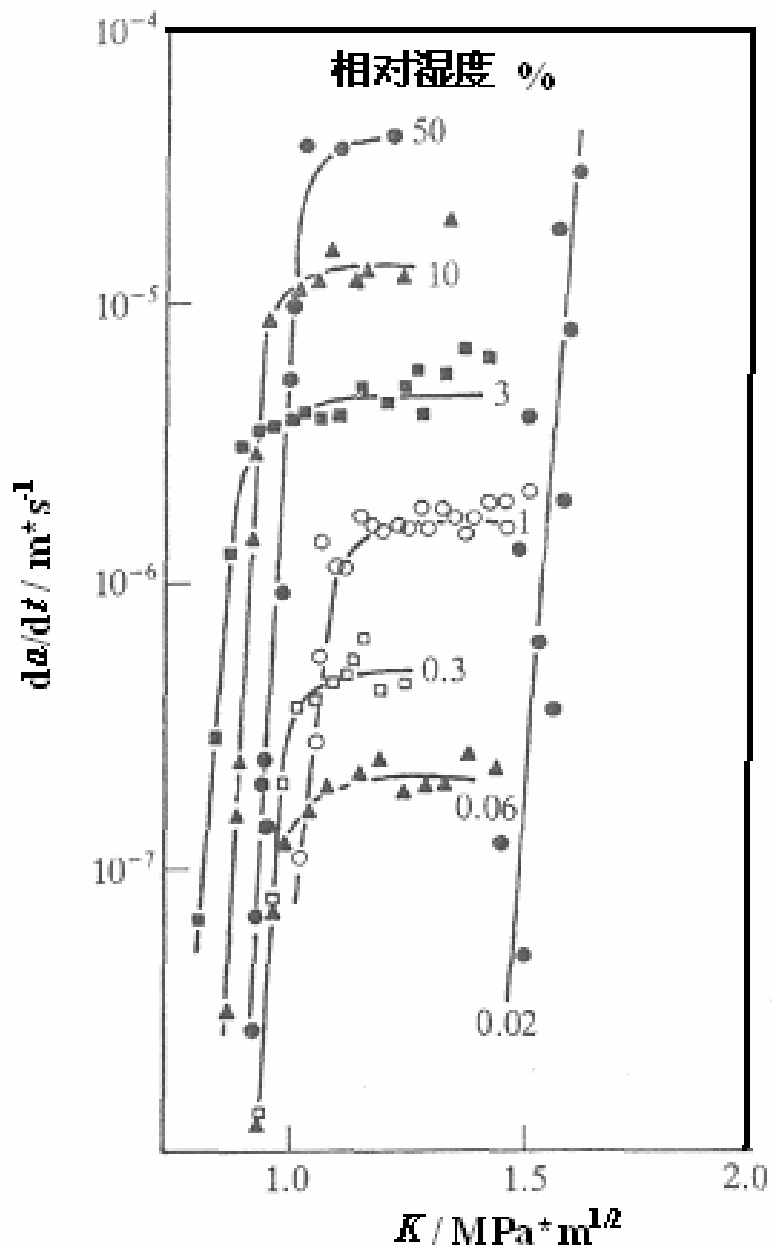


图6-61 氧化铝晶体的 da/dt 与 K 、相对湿度的关系曲线

6.7.3 无机材料环境脆性的裂纹扩展速率

1) da/dt 与 K_I 的关系

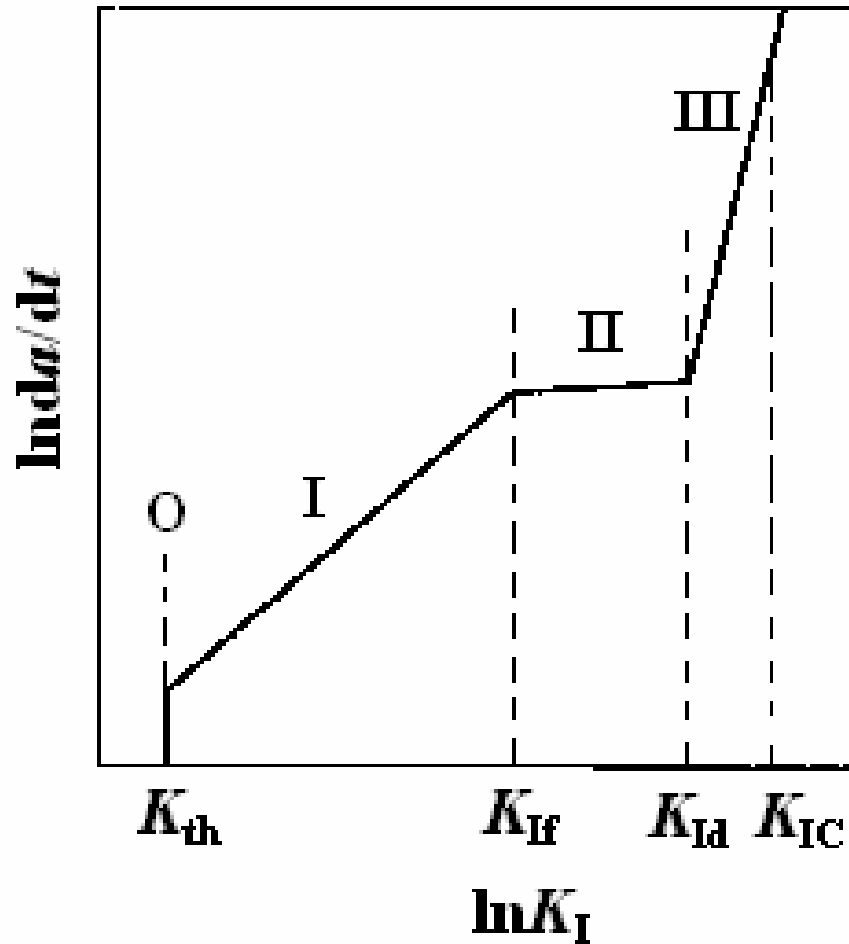


图6-62 陶瓷材料的典型裂纹扩展 $da/dt \sim K_I$ 曲线

根据裂纹尖端应力场强度的 K_I 大小， $da/dt \sim K_I$ 可近似地划分为四个特征区域：

O区： $K_I < K_{th}$ （裂纹扩展的门槛值）

I区： $K_{th} < K_I < K_{If}$

II区： $K_{If} < K_I < K_{Id}$

III区： $K_{Id} < K_I < K_{IC}$

其中 K_{th} 、 K_{If} 、 K_{Id} 及 K_{IC} 称为 $da/dt \sim K_I$ 曲线的特征参数， K_{IC} 为材料的断裂韧性。

当 $K_I < K_{th}$ 时，裂纹扩展速率几乎为零。于是 K_{th} 称为裂纹扩展的门槛值。当裂纹尖端的应力场强度 K_I 处于门槛值 K_{th} 与断裂韧性 K_{IC} 之间时，裂纹将发生缓慢的扩展。

一般认为，由于进入到II、III区之后，裂纹扩展速率较高，于是裂纹由初始尺寸扩展到临界状态所需的时间基本上可由I区的裂纹扩展时间来决定。在I区，裂纹的扩展较为缓慢，可用下述经验关系表示：

$$\frac{da}{dt} = AK_I^N \quad \text{或} \quad \frac{da}{dt} = A(K_I / K_{IC})^N \quad (6-20)$$

式中A是材料常数；N是应力腐蚀敏感参数(较少依赖于环境)或裂纹缓慢扩展系数； K_I 为外加应力强度因子； K_{IC} 为材料的断裂韧性。

2) 与试验温度的关系:

$$\frac{da}{dt} = v_0 \exp\left[-\left(\frac{\Delta E^* + bK_I}{RT}\right)\right] \quad (6-21)$$

式中 v_0 和 b 分别为材料/环境系统常数, ΔE^* 为裂纹扩展的激活能, R 为气体常数, T 为试验温度。

3) 与相对湿度(RH)的关系:

不论是玻璃还是氧化铝材料的裂纹扩展速率均与相对湿度呈良好的线性关系, 且具有几乎相同的斜率:

$$da/dt \sim (\text{RH})^{0.81} \quad (\text{玻 璃}) \quad (6-22)$$

$$da/dt \sim (\text{RH})^{0.82} \quad (\text{氧化铝}) \quad (6-23)$$

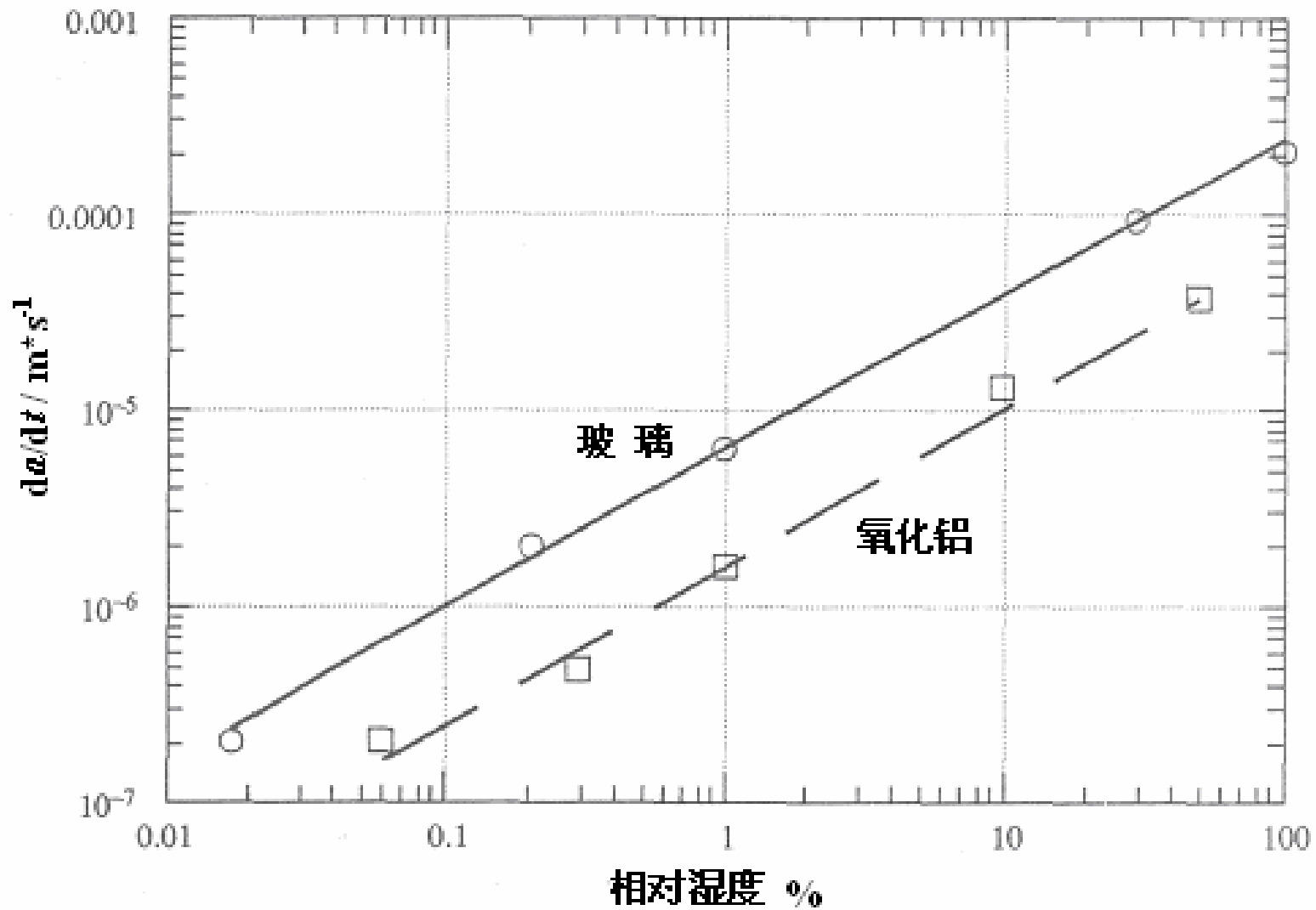


图6-63 玻璃和氧化铝的裂纹扩展速率 da/dt 与相对湿度的关系曲线

6.7.4 无机材料环境脆性的机制

1981年Michalske和Freiman提出了水与 SiO_2 中裂纹缓慢扩展的作用机理：

1) 处于应变状态的 Si-O-Si 键可以与进入裂纹尖端的环境介质发生反应。在变形状态下， Si-O 键长增加、围绕 Si 原子四面体的对称性受到破坏，从而使得 Si 呈现出较强的亲碱性，而桥氧则相应呈现较强的亲酸性。

2) 因此在具有一定湿度的环境中，水分子中氢原子就可能与桥氧形成氢键，而水中的氧原子则与 Si 原子发生相互作用；水中的氢原子转移到 SiO_2 的桥氧上，而氧原子中的电子则转移到 Si 原子上，从而形成两个新键：一个连接水中氢原子与 SiO_2 中的桥氧，另一个则连接水中的氧原子与 SiO_2 键中的 Si 原子。

3) SiO_2 中的氧的架桥键断裂，最后桥氧与已转移的氢原子之间的氢键断裂。通过这一反应，原有的Si-O-Si裂纹尖端消失，在新的裂纹尖端附近的两个新鲜表面上形成了两个Si-O-H，这样就导致了裂纹的向前扩展。

结合图6-62的分区裂纹扩展规律，I区的裂纹扩展受到裂纹尖端化学反应速率的限制，而II区的裂纹扩展则受到了环境介质向裂纹尖端迁移速率的限制。

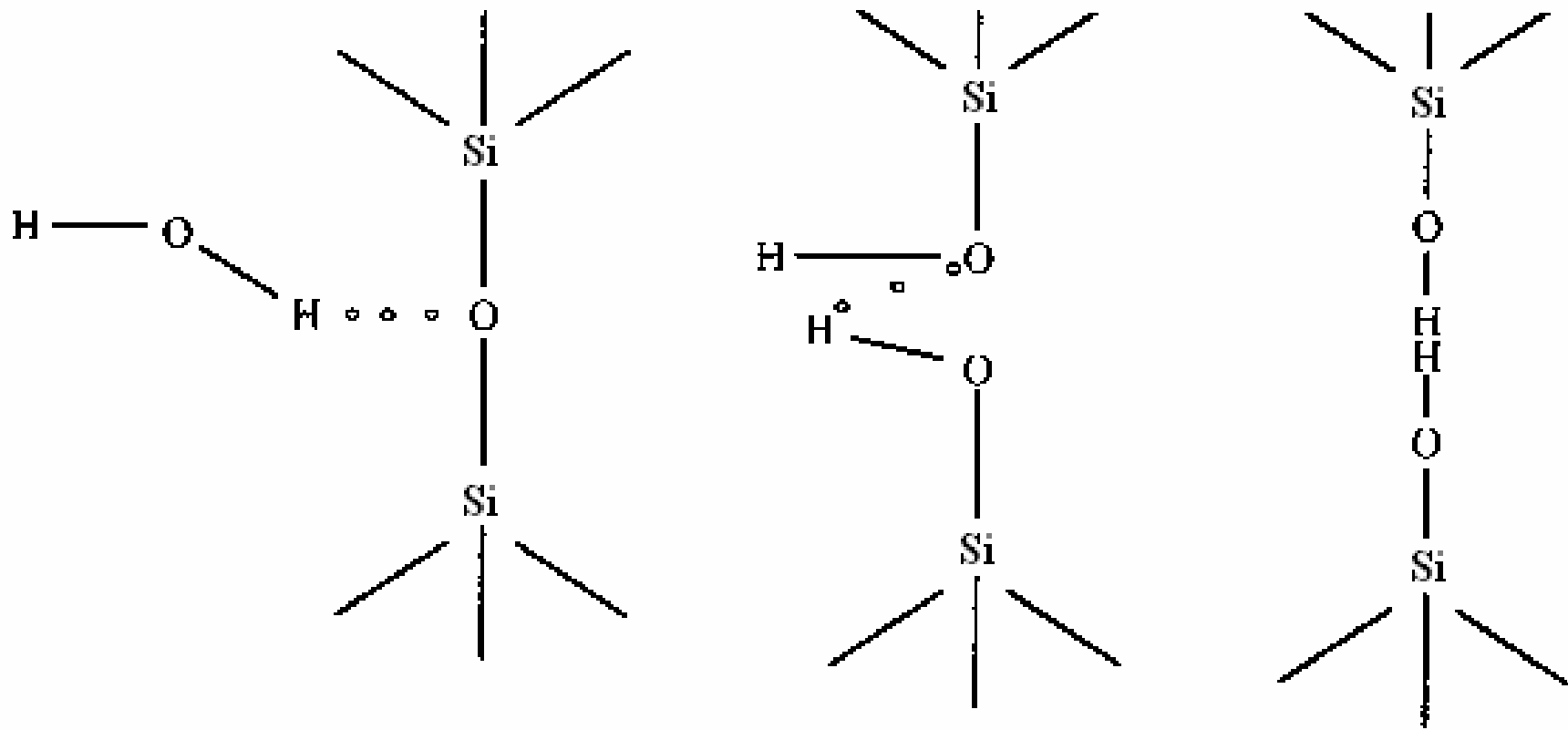
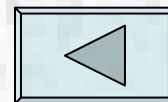


图6-64 水与SiO₂之间的应力诱导反应过程示意图



6.8 高聚物的环境脆性

当高聚物暴露在特定的环境中时，往往发现聚合物的强度和延伸率将会明显减小；或在特定的环境介质中使用时，由于环境介质和应力的共同作用会加速聚合物的开裂。把这种现象，称为聚合物的环境脆性 (**Polymer Embrittlement**)或聚合物的环境应力开裂 (**Environmental Stress Cracking or Cracking, ESC**)。

使聚合物产生环境脆性或开裂的环境介质很多，可以是氧、水或水蒸气等，也可以是阳光中的紫外线辐照。另外，如各种酸和有机溶剂也会使聚合物的性能降低，从而产生过早的失效。

6.8.1 水性介质中聚合物的脆性

潮湿空气、水、水蒸气、NaOH溶液等，是使聚合物发生脆化的主要环境介质。

表6-9 不同环境中尼龙的弹性模量和屈服强度

环境介质	干燥空气	潮湿空气	水
弹性模量/MPa	3800	2750	1400
屈服强度/MPa	80	64	32

1) 除与环境中的水分外，聚合物在环境介质中的强度损失还与介质的种类和接触时间有关。

与空气中的断裂强度相比，在水中短时浸泡后尼龙-66纤维的强度降低了约5%；在水中浸泡3小时后，其强度又降低了3%。

在pH为0~2的盐酸溶液中浸泡后，尼龙-66纤维的强度将会降低20%。

2) 环境介质中的水分，还能使玻璃态聚合物引发银纹所需的应力或应变大为降低（环境银纹效应）。

有机玻璃吸水后，引发银纹的临界应力 σ_c 逐渐下降。与干燥试样相比，吸水率仅为0.3%时， σ_c 值就降低了40%，且银纹变得又细又密。

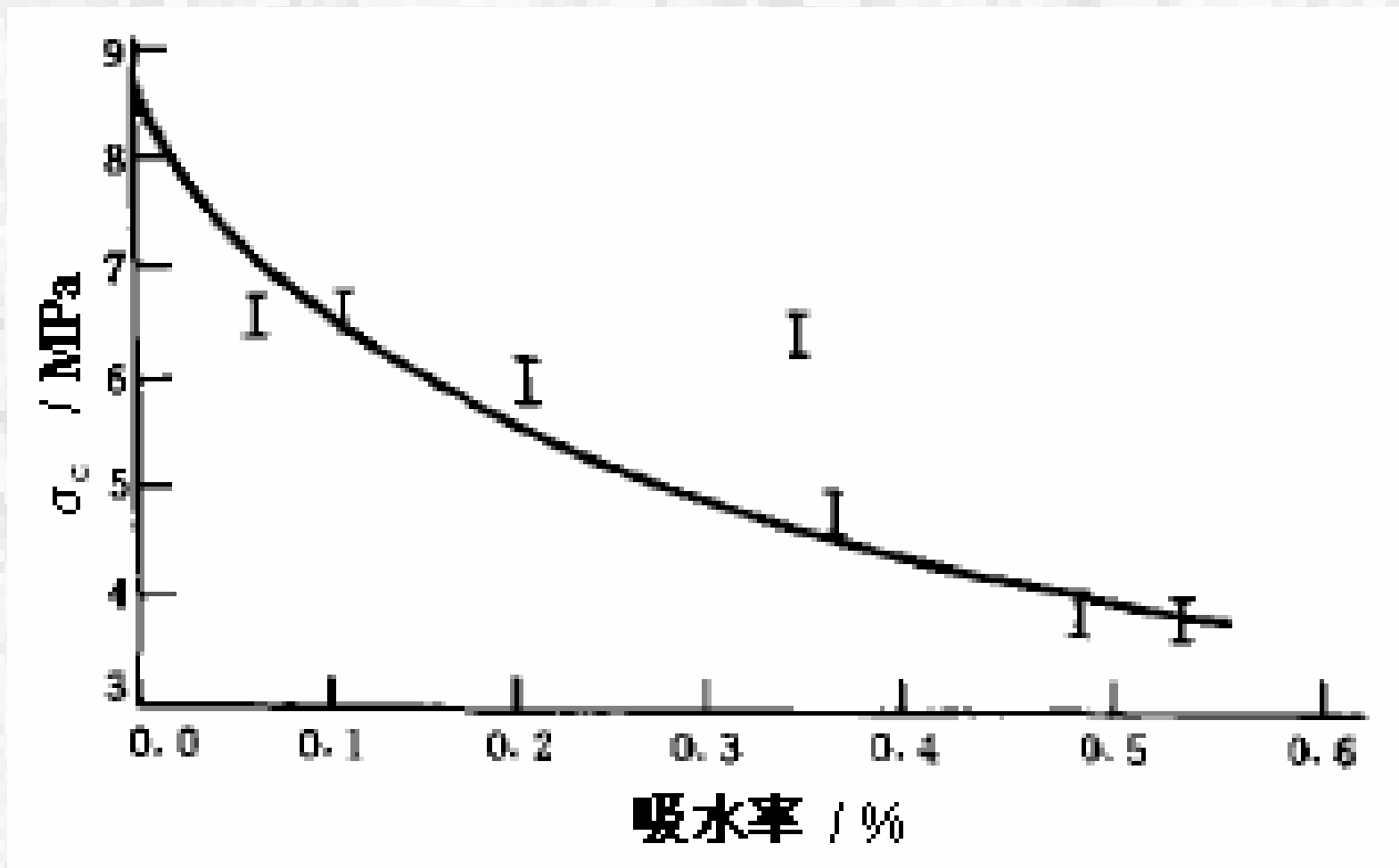


图6-65 有机玻璃 (PMMA) 的临界应力 σ_c 随吸水率的变化关系

3) 聚合物的环境脆性，也可用静态疲劳曲线表征。

在298K、相对湿度100%的环境中，聚酯的延迟断裂强度随时间的增加而直线下降；但同一工作应力下，聚酯在323K、水环境中的延迟断裂寿命更短、即脆性增大。

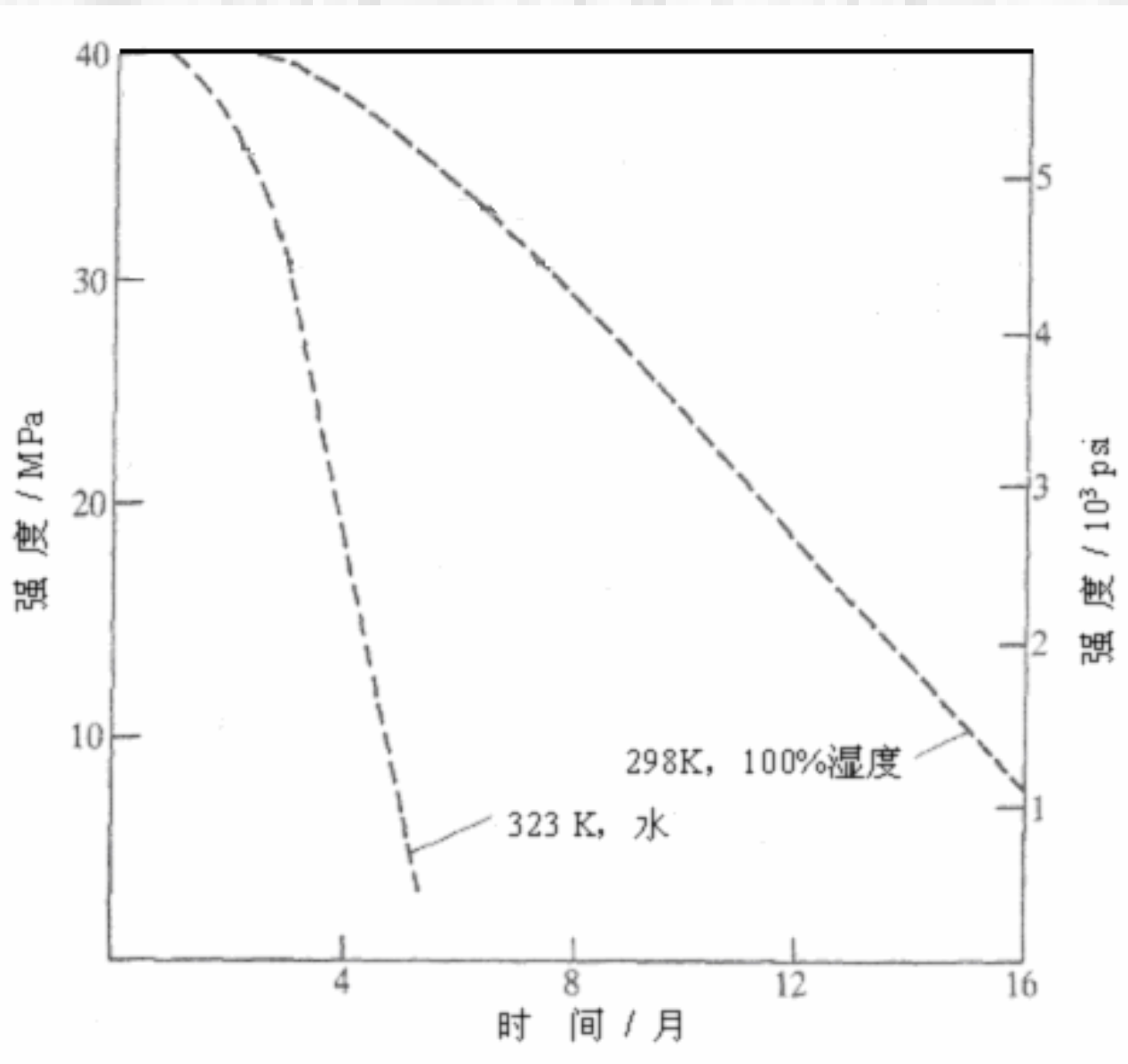


图6-66 聚酯在不同环境中的静态疲劳曲线

2) 有机溶剂体系中聚合物的应力开裂

由于有机溶剂的反应活性高于水和空气，环境的有机溶剂更容易通过扩散进入聚合物内部及裂纹尖端，一方面使裂纹尖端发生肿胀，降低了材料的表面能或裂纹扩展所需要的能量 G_C （图6-67）；

另一方面，环境介质通过使聚合物发生塑性化转变降低了聚合物开裂所需的临界应变和流变应力，从而使聚合物的开裂倾向增大，加速了聚合物的应力开裂。

因此常把在有机溶剂体系和外加载荷的共同作用下聚合物的环境应力开裂，称为**溶剂应力开裂** (*Solvent Stress Cracking*)。

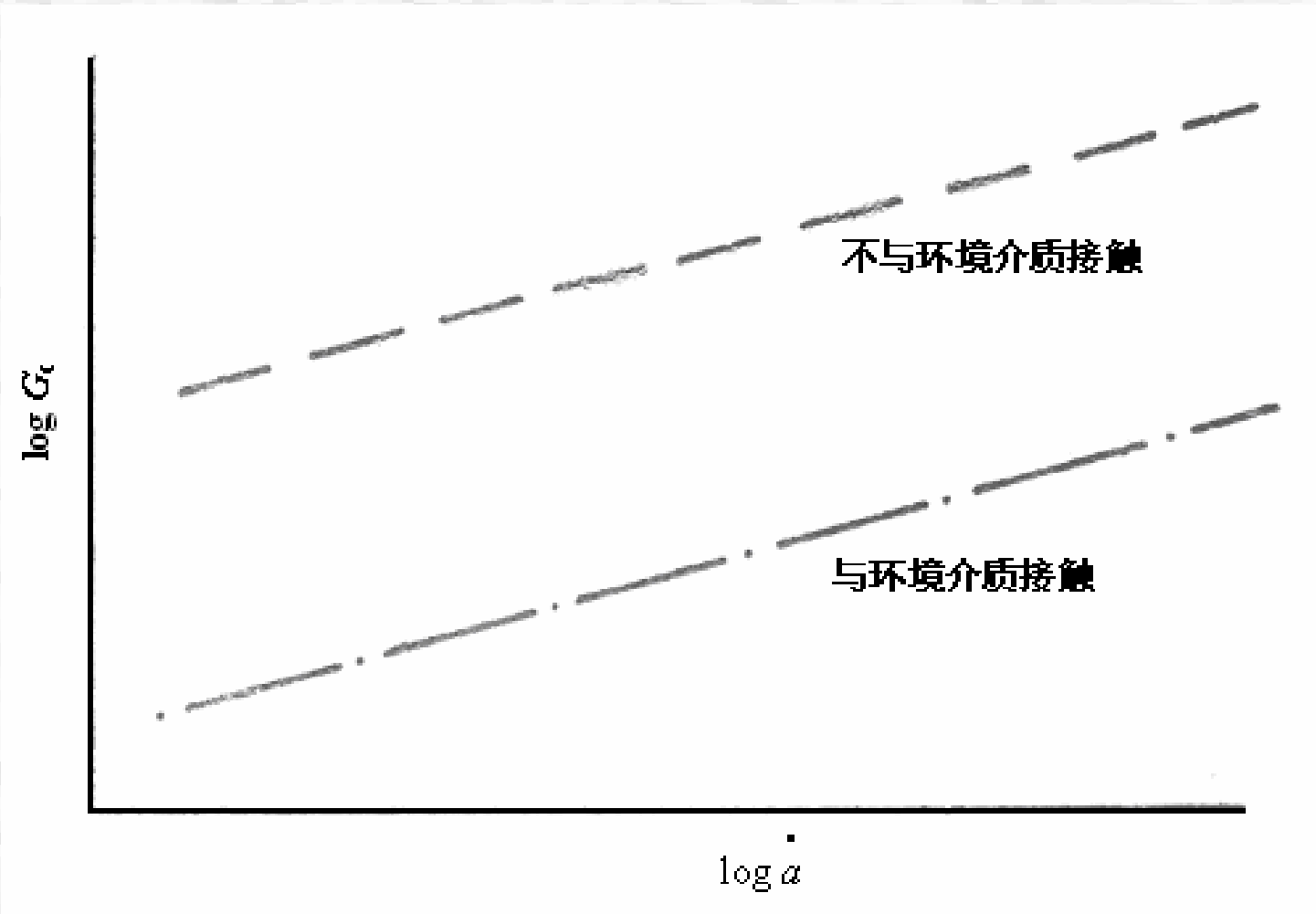


图6-67 环境介质对聚合物裂纹扩展能量的影响

* 影响因素:

高聚物所受的应力水平越高, 环境应力开裂所需要的时间越短。

介质与聚合物溶解度参数的差异、及介质向材料内的扩散速率也是重要的控制因素。

* 银纹长度 a 与试验时间 t 、应力场强度 K_I 的关系为:

(1) 从应力场强度 K_I 看, 也存在应力场强度的临界值 K_{Im} , 低于此临界值时, 银纹不发生扩展。

(2) 当 $K_{Im} < K_I < K_{In}$ 时, 在给定的应力场强度 K_I 下, 银纹的长度 a 与试验时间 t 的平方根成正比即 $a \sim t^{1/2}$ 。这一规律, 与聚碳酸酯(PC)在乙醇溶液中的环境应力开裂行为一致(图6-69)。

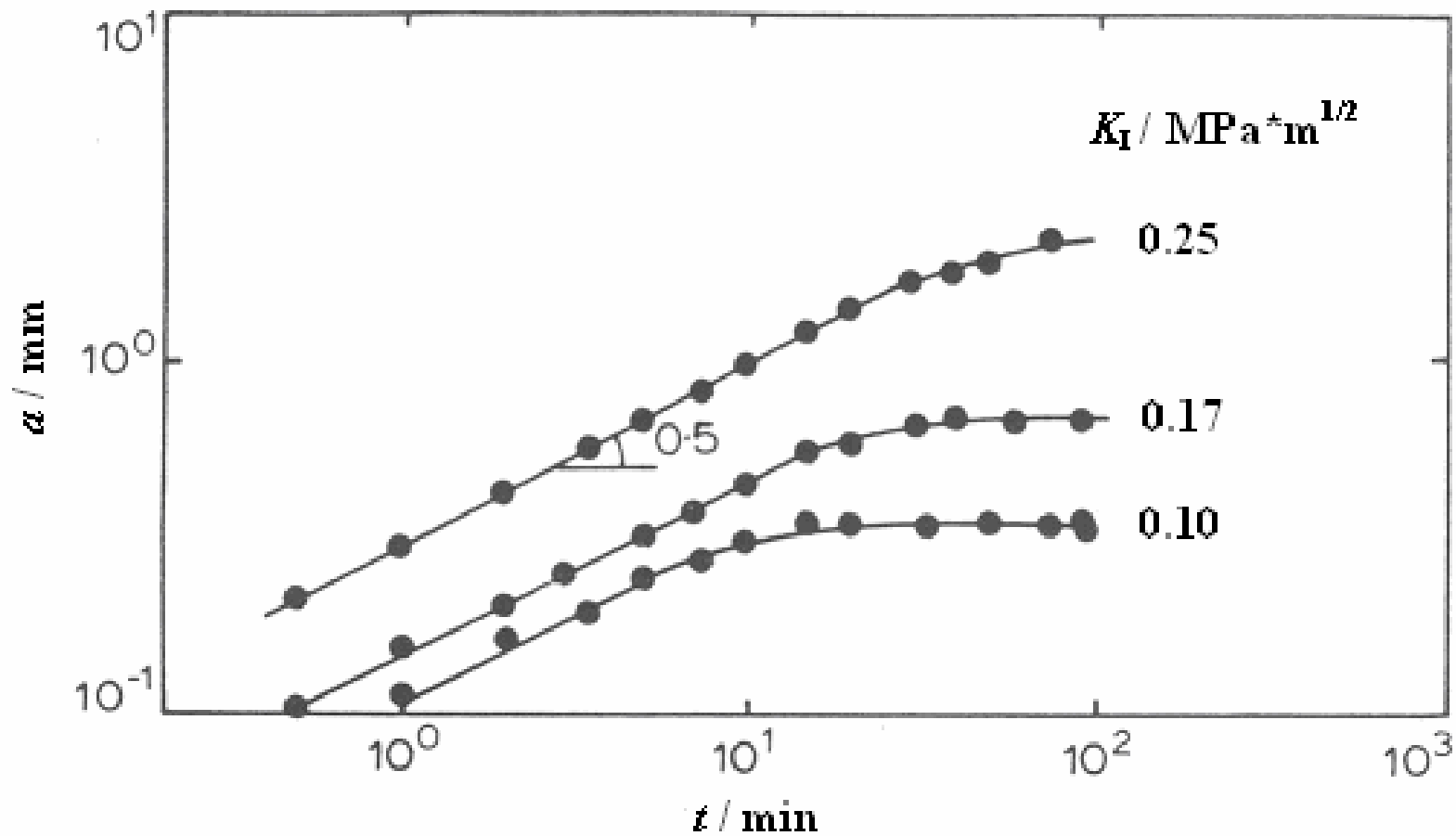


图6-68聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在甲醇溶液浸泡时银纹长度 a 与时间 t 的关系

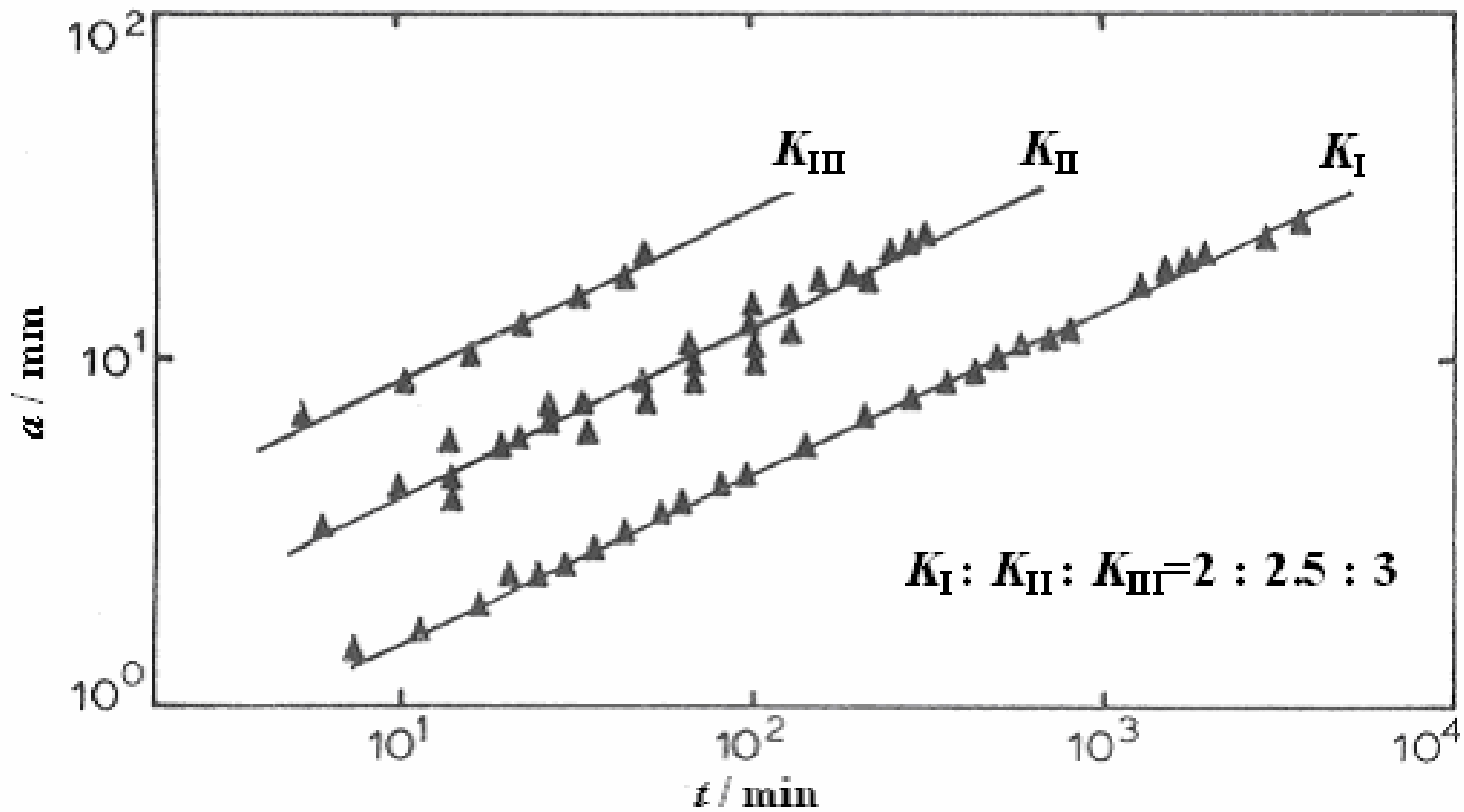


图6-69 聚碳酸酯（PC）在乙醇溶液浸泡时银纹长度 a 与时间 t 、应力场强度 K_I 的关系

结合银纹长度 a 与应力场强度 K_I 的线性变化规律（图6-70），可得出如下的关系：

$$a = \sqrt{2C_e \bar{p} K_I t^{\frac{1}{2}}} \quad (6-24)$$

C_e 是与聚合物种类和环境有关的常数； \bar{p} 为流体的压力。此外，银纹的长度还与溶剂的粘度成正比。

(3) 当 $K_I > K_{In}$ 后，银纹先快速扩展张大，而后逐渐减慢到匀速扩展直至断裂，如图6-71所示。对这一过程，实验发现 K_{In} 随试样厚度的增加而增大；且如果将试样侧面密封起来而不与溶剂接触，则银纹的扩展速率会明显降低。

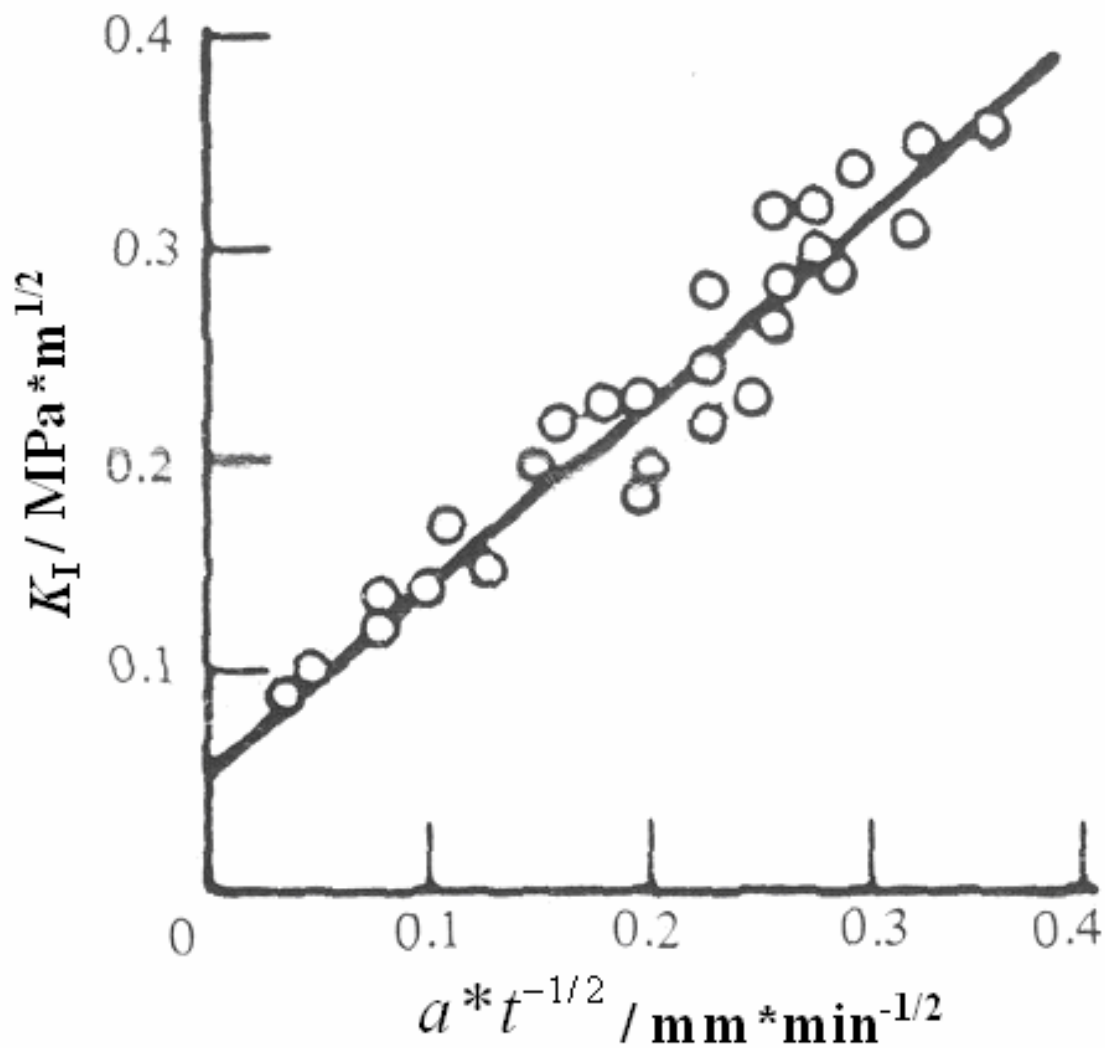


图6-70 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在甲醇浸泡时
银纹长度 a 与应力场强度 K_I 的关系

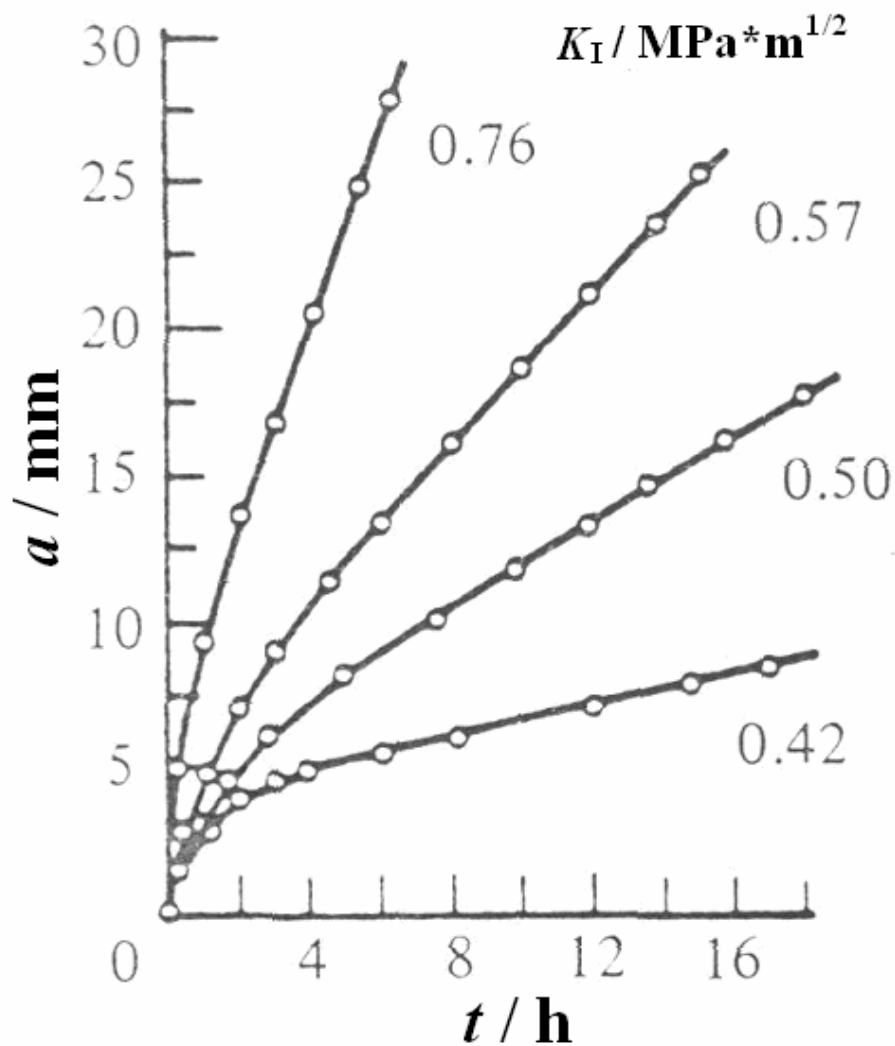


图6-71 高载荷（高应力强度）下PMMA在甲醇溶液浸泡时银纹长度 a 与时间 t 的关系

* 紫外线辐照:

紫外线辐照，也会使聚合物的主分子链发生断裂，抗银纹开裂能力降低，从而产生脆性断裂。

如有机玻璃强度的银纹临界抗力 σ_c 随紫外辐射时间的增加而逐渐下降，最后趋于一平衡值，如图6-72所示。

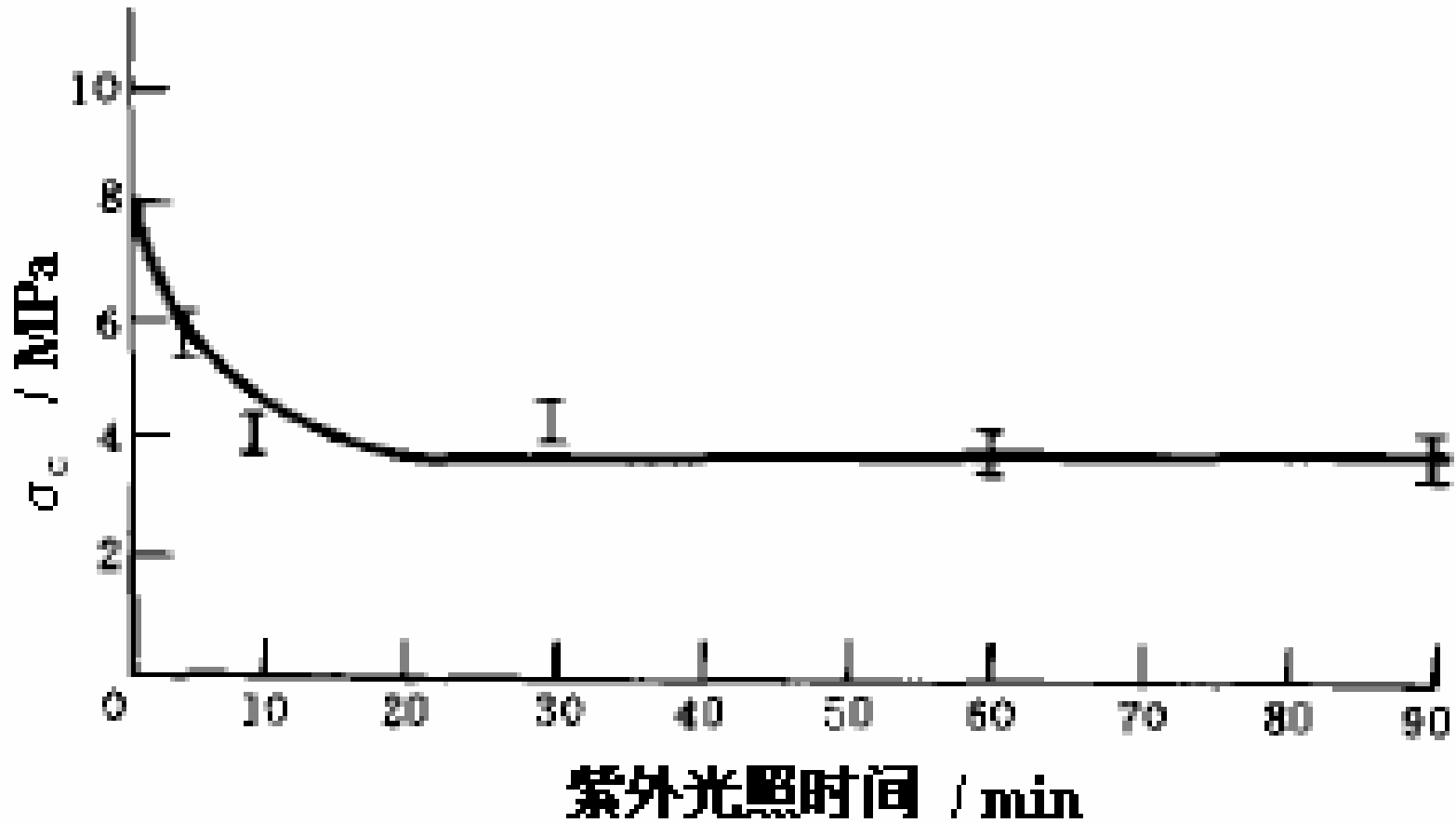


图6-72 有机玻璃 (PMMA) 的银纹临界抗力 σ_c 随紫外光照时间的变化关系



作业题

(1); (3); (4); (15); (16); (26)