



第六章 金属在环境介质 作用下的力学性能



§ 1、应力腐蚀断裂

- 金属构件在使用过程中必然会与周围环境中的各种介质相接触。在环境的作用下，材料也会发生低应力脆断。最常见的是应力腐蚀和氢脆。

1、应力腐蚀断裂的特点：

- 金属机件在应力和腐蚀环境的共同作用下所产生的低应力脆断现象为应力腐蚀断裂。
- 注意强调应力和腐蚀的共同作用。因为仅就产生应力腐蚀的介质来源，一般都不是腐蚀性的，或者腐蚀性很轻微。如果没有任何应力存在，材料在这种环境中可以认为是耐蚀的。另一方面，如果单独考虑应力，则产生应力腐蚀的应力是很小的，如果不处于腐蚀环境中，这样的应力不会使机件发生破坏。应力腐蚀的危险性就在于它发生在相当缓和的环境中和不大的应力条件下。

- 应力腐蚀破坏有以下特点：
- 1) 造成应力腐蚀的应力主要是**拉应力**，包括工作应力和残余应力，焊接、热处理或装配过程中产生的残余拉应力在应力腐蚀中起重要作用。
- 2) 只有**特定的合金成分和特定的介质相组合才会产生应力腐蚀破坏**，即对一定的金属材料来说，需要有一定特效作用的离子、分子或组合物才能导致应力腐蚀断裂。这些离子，分子或组合物的浓度，即使很低也会引起应力腐蚀。如 α 黄铜只有在氨气溶液中才会腐蚀破坏，而 β 黄铜在水中就能破裂，又如奥氏体不锈钢在氯化物溶液中有几个ppm的 Cl^- 就可以产生应力腐蚀，称为“氯脆”。而bcc的铁素体不锈钢，对此却不敏感。常见的金属材料与应力腐蚀介质 如表6-1。
- 3) **只有合金才产生应力腐蚀，纯金属则极少发生**。但每一种合金系列中，都有对应力腐蚀不敏感的合金成分。钢中含C量在0.12%左右时，应力腐蚀敏感性最大。

2、应力腐蚀机理及断口特征

- 2. 1应力腐蚀断裂机理
- 应力腐蚀开裂是复杂的电化作用和力学复合作用的过程，其断裂过程也包括裂纹形成和扩展。
- 裂纹成核阶段：材料表面形成蚀坑作为裂纹的核心，当表面存在可作为应力腐蚀裂纹的缺陷时，缺陷作为裂纹源。
- 裂纹亚稳扩展阶段：在应力和介质联合作用下，裂纹缓慢地扩展。
- 裂纹失稳扩展阶段：这是裂纹达到临界尺寸后发生的机械性断裂。
- 为解释应力腐蚀。人们建立了多种理论。现介绍钝化膜破坏理论。

■ 钝化膜破坏理论

- 未受力的合金在某种介质中，表面形成一层钝化膜，使金属不致受到进一步腐蚀，这时处于钝化状态。而若有拉应力作用，表面形成滑移台阶，产生滑移台阶的地方，钝化膜被破坏，破坏处金属表面暴露在介质中，该处电极电位比保护膜完整的部分低，从而成为微电池的阳极，发生阳极反应。



- 金属变成离子进入腐蚀介质，即产生所谓的阳极溶解。

- 应力的作用除了直接促使钝化膜的破坏，更主要的是在裂纹尖端产生应力集中区，使阳极电位降低，加速阳极金属的溶解。如果裂纹尖端的应力集中始终存在，那么微电池反应便不断进行，钝化膜不能恢复，裂纹将逐步向纵深扩展。

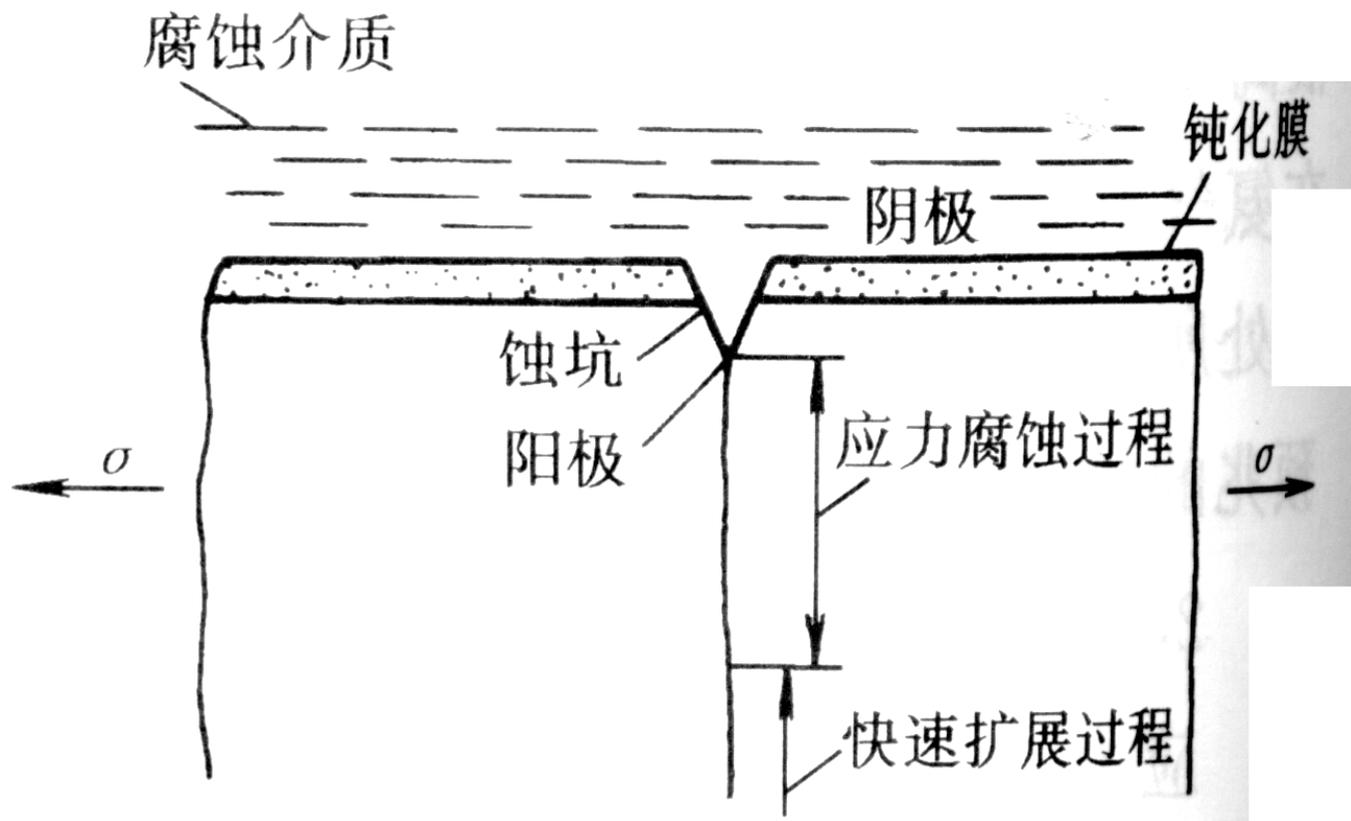


图 6-1 应力腐蚀断裂机理简图

- 应力腐蚀裂纹的形成与扩展途径，可以是穿晶的也可以是沿晶的。对于穿晶型应力腐蚀裂纹，某钝化膜的破坏就是局部微区滑移的台阶，而对沿晶型，则是因晶界被沉淀相弱化，而在表面突出的单个晶粒形成的台阶，使表面钝化膜破裂。

2.2 应力腐蚀断口特征

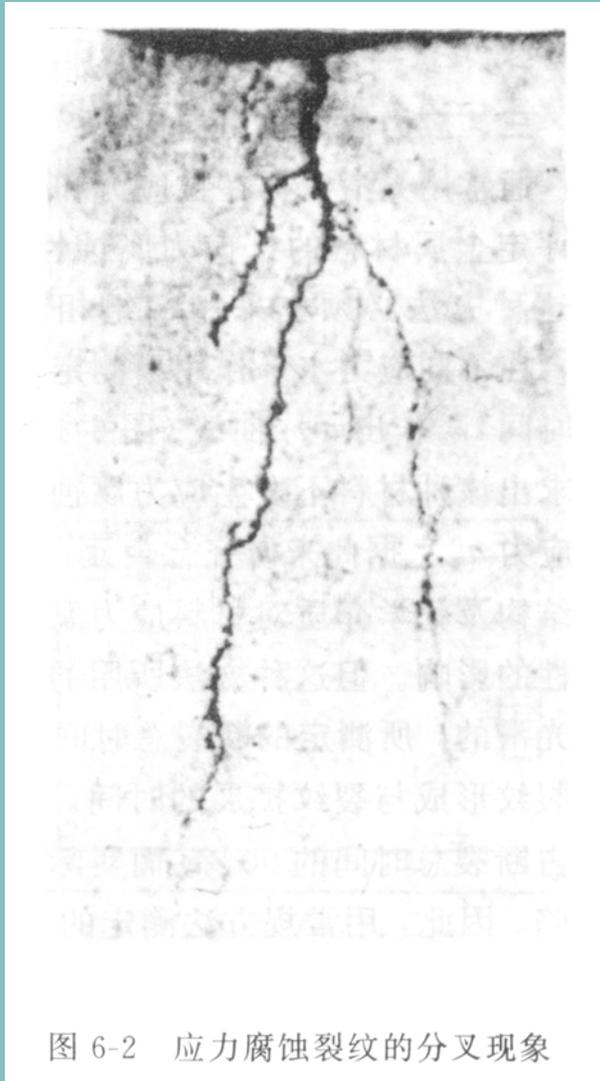


图 6-2 应力腐蚀裂纹的分叉现象

- 断口形貌和疲劳断口颇为相似，也有亚稳扩展区和最后瞬断区。亚稳扩展区可见腐蚀产物和氧化现象，故常呈黑色或灰黑色，具有脆性特征。最后瞬断区表现出基体材料的特征。
- 应力腐蚀时有一主裂纹扩展较快，其它支裂纹扩展较慢。因而裂纹有分叉现象。其微观一般为沿晶断裂，也可能是穿晶解理断裂，其表面有腐蚀产物及腐蚀坑。

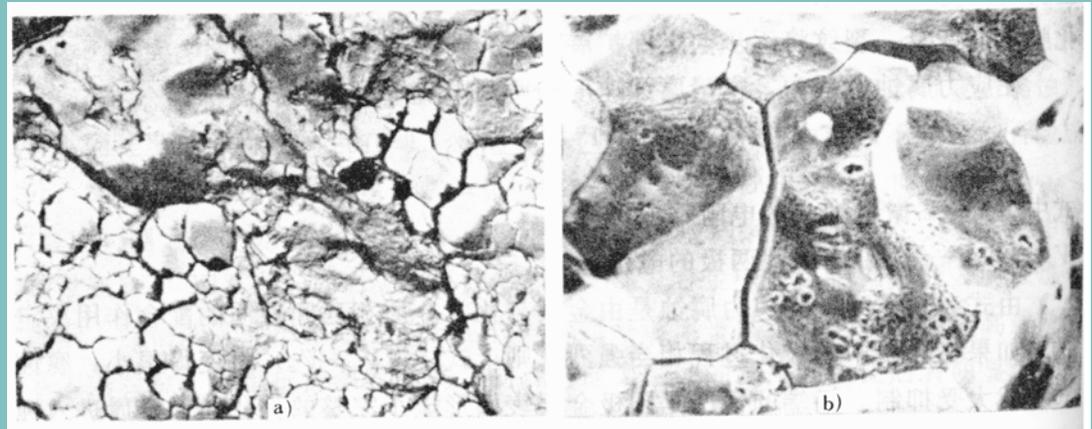


图 6-3 应力腐蚀断口的微观形貌特征
a) 泥状花样 (TEM) b) 腐蚀坑 (SEM)

3、应力腐蚀力学性能指标。

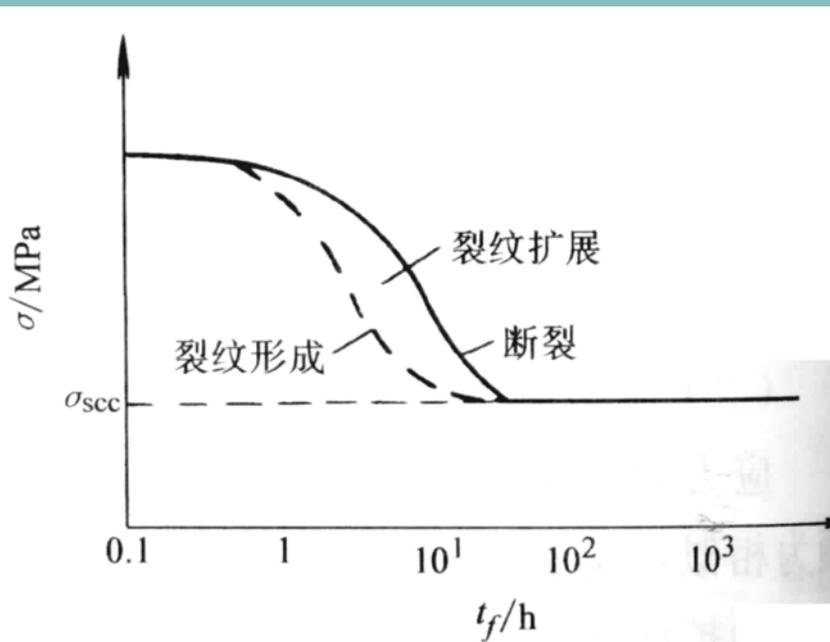
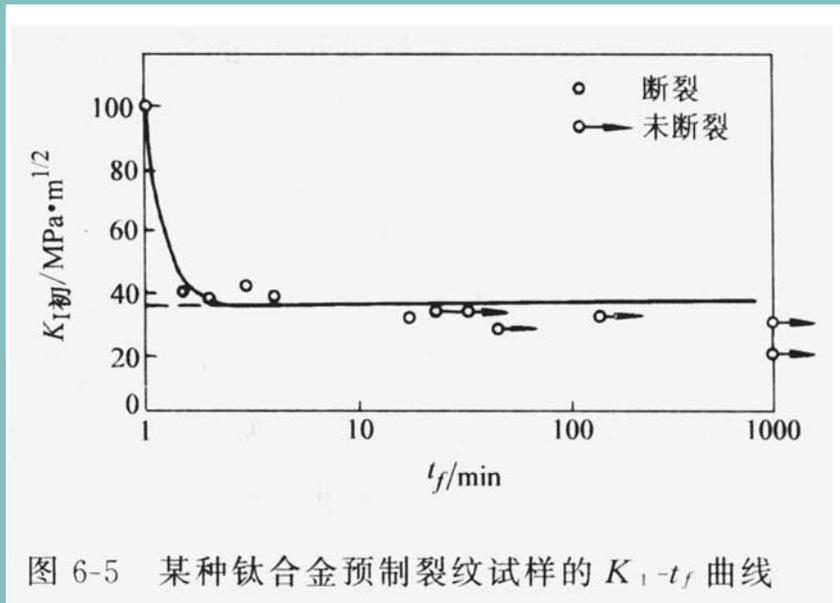


图 6-4 应力腐蚀的 $\sigma-t_f$ 关系曲线

过去常用光滑试料在拉应力和介质共同作用下，发生断裂前的持续时间来判定材料的抗应力腐蚀能力。即作 $\sigma-t_f$ 曲线，并确定出不发生腐蚀的下临界应力 σ_{scc} 。而实际材料是含缺陷的裂纹体，随着断裂力学的发展。引入 K_I 的概念，建立了应力腐蚀临界应力场强度因子 $K_{I_{scc}}$ 和应力腐蚀裂纹扩展速率 da/dt 两个应力腐蚀力学性能指标。

3.1 应力腐蚀临界应力场强度因子 $K_{I\text{ scc}}$



- 对应力腐蚀断裂来说，材料在恒定载荷的特定介质作用下应力腐蚀断裂的时间与初始应力场因子 K_I 有关，当初始应力场强度因子 K_I 小于某一特定值时，不会发生应力腐蚀。这个值称为应力腐蚀应力场强度因子 $K_{I\text{ scc}}$ 。对某种材料和特定的介质， $K_{I\text{ scc}}$ 是常数。含裂纹的构件在某初始应力强度因子 $K_I \leq K_{I\text{ scc}}$ 时，原始裂纹在力和化学介质的共同作用下不会扩展，机件是安全的。

3.2 应力腐蚀裂纹扩展速率 da/dt

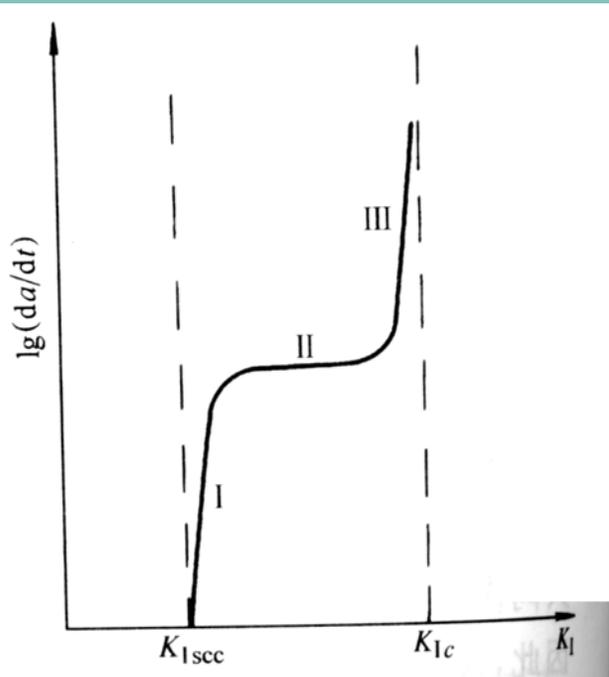


图 6-7 应力腐蚀裂纹的 da/dt - K_I 关系曲线

- 当裂纹尖端 $K_I > K_{Isc}$ 时，裂纹就会不断扩展。单位时间内裂纹的扩展量叫**应力腐蚀裂纹扩展速率**，用 da/dt 表示。实验证明， da/dt 与 K_I 有关即 $da/dt=f(K_I)$ 。
- 在 da/dt - K_I 的坐标图上，曲线分为三个区。
 - I**、 $K_I > K_{Isc}$ 。裂纹经过一段孕育期后突然加速扩展
 - II**、曲线出现水平段， da/dt 与 K_I 几乎无关。裂纹尖端发生分叉，裂纹扩展主要受电化学过程控制。
 - III**、裂纹长度接近临界尺寸， da/dt 随 K_I 增大而急剧增大，裂纹进入较快扩展阶段，当 $K_I > K_{Ic}$ 时，失稳断裂。
- II 区越长，材料抗应力腐蚀的能力越

4.防止措施

- 根据应力腐蚀发生条件，防止的措施主要是合理选材，减少或消除残余应力，改变介质条件和采用电化学保护等方法。

§ 2 氢脆

- 1. 氢脆的类型及特征:
- 由于氢和应力的联合作用而导致金属材料产生脆性断裂的现象，称为氢脆断裂（简称氢脆）。

■ 1.1、类型

■ 氢脆的类型从不同角度分类，有以下几种：

■ 1) 内部氢脆与环境氢脆

■ 这是按氢的来源不同进行的分类：

■ **内部氢脆**：金属材料在冶炼与加工如酸洗、电镀、焊接、热处理等过程中吸收了大量的氢。即材料在受载荷前其内部已有足够的氢引起氢脆，称为内部氢脆。

■ **环境氢脆**：这是指试件在使用过程中，从环境中吸入氢而引起的脆化。这时氢有一个氢离子吸附、扩散、在内部聚集等过程。

■ 2) 可逆氢脆与不可逆氢脆

■ 经去氢处理后，氢脆现象能够减少或去除的情况称为可逆氢脆，如果氢已造成永久性损伤，即使经去氢处理，氢脆现象也不能消除，称为不可逆氢脆。

3) 第一类氢脆与第二类氢脆

这是根据氢脆倾向对变形速率是否敏感而分类的。

第一类氢脆：材料在受力之前内部已存在某种氢脆断裂源。在应力作用下，裂纹迅速形成与扩展。因而其敏感性随变形速度的增加而增加。白点、氢蚀、氢化物致脆等都属于这一类。

第二类氢脆：在受力之前，材料内部并不存在氢脆断裂源，在受力之后，由于氢吸附扩散，氢与应力交互作用才形成断裂源，这个过程需要时间，裂纹是缓慢逐渐扩展才达到断裂的，因而敏感性随形变的降低而增加。

■ 1.2 常见氢脆

■ 1) 氢蚀

■ 碳钢在300~500度范围内，在高压氢气中工作时，氢与钢中的碳作用生成高压的 CH_4 气泡，当此气泡在晶格上达到一定密度后即可使材料脆化，这种现象叫氢蚀。即由于氢与钢中的第二相作用生成高压气体，使基体金属晶格结合力减弱而导致金属脆化。氢蚀有明显的脆化孕育期，其过程大致分为以下几个步骤：

■ ① 渗碳体的分解 $\text{Fe}_3\text{C} = 3\text{Fe} + [\text{C}]$ ；

■ ② 碳扩散进入气泡

■ ③ 生成甲烷 $[\text{C}] + 4\text{H} = \text{CH}_4$ ；

■ ④ 铁原子由 CH_4 气泡附近扩散出来

■ 由此可知，降低钢中的C量有利于减缓氢蚀。因为 CH_4 气泡的长大决定于碳的供应。

■ 显然氢蚀的断裂源产生在与高温、高压氢气相接触的部位。断裂面的颜色呈氧化色，颗粒状，从微观上看，晶界明显加亮，呈沿晶断裂。

■ 2) 白点

- 这是一种内部氢脆，钢在熔炼中会有过量的氢。随着温度的降低，氢的溶解度减小，过饱和的氢在某些缺陷处聚集成氢分子，其体积发生急剧膨胀，内压力很大把材料撕裂，而使钢中形成白点，这些白点就是微裂纹。现在已通过精炼除气、锻后缓冷或等温退火等方法以及在钢中加入稀土或其他微量元素使之减弱或消除。

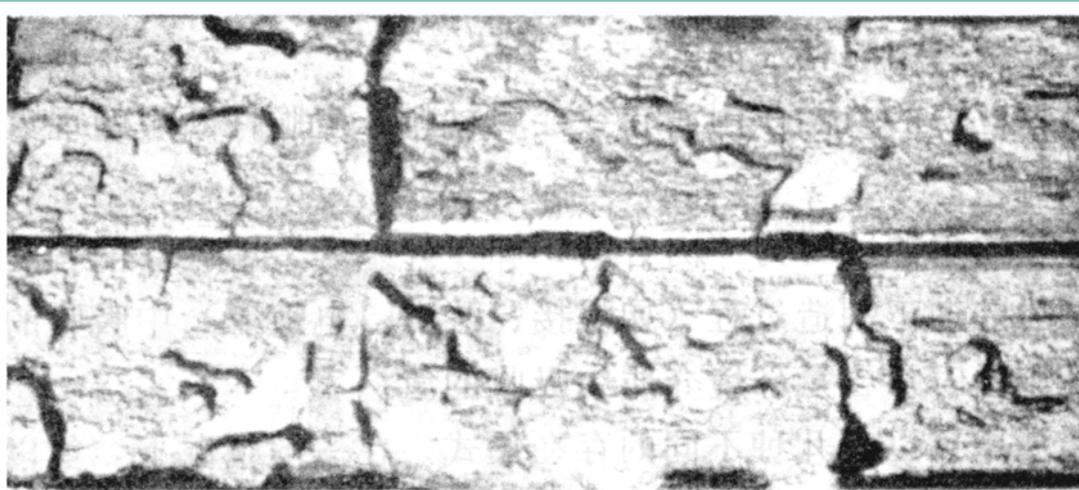


图 6-8 10CrNiMoV 钢锻材中的白点形貌

■ 3) 氢化物致脆

- 主要存在于纯钛及 α 钛合金中，因氢在 α -Ti 中溶解度很小，钛与氢又有较大的亲和力，容易生成氢化钛。引起氢脆。
- 氢化物的来源可分为两类：
 - ① 熔融金属冷凝时，过饱和固溶的氢析出形成氢化物
 - ② 氢含量较低，在受到外加应力时，使原来均匀分布的氢逐渐聚集到裂纹前沿或微孔附近等应力集中处，达到足够浓度后，析出形成氢化物，**应力感生氢化物**。
- 这种氢脆随温度降低及试样缺口尖锐程度增加而增加。裂纹沿氢化物与基体界面扩展，断口上常见到氢化物，晶粒较粗大时，氢化物在晶界上呈薄片状，危害很大，晶粒细小，氢化物呈块状不连续分布，对氢脆不太敏感。

■ 4) 氢致延滞断裂

■ 高强度钢或 $\alpha + \beta$ 钛合金中，含有适量的处于固溶状态的氢，在低于屈服强度的应力持续作用下，经一段孕育期后，在金属内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。这种由于氢的作用而产生的延滞断裂现象称为氢滞断裂，这种氢脆的特点是：

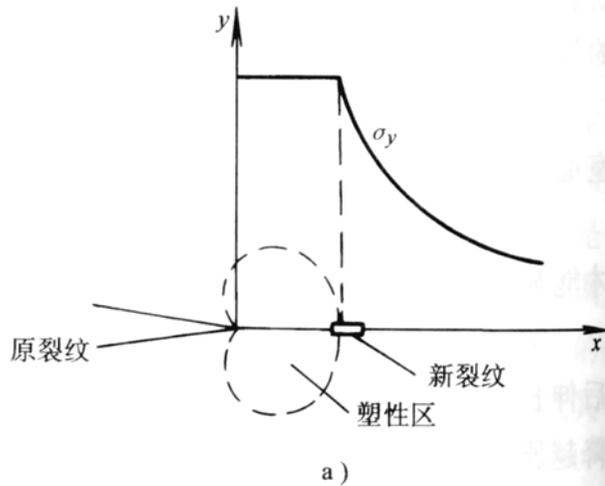
- ① 只在一定温度范围内出现，如高强度钢多出现在 $-100 \sim -105^{\circ}\text{C}$ 之间，而以室温下最敏感。
- ② 提高应变速率，氢脆敏感性降低。只有在慢速加载试验中才能显示这类脆性。
- ③ 显著降低断后延伸率和 Ψ 。但当含氢量超过一定数值后。断后延伸率不再变化，而断面收缩率则随含氢量增加不断下降，材料强度愈高，下降愈剧烈。

- 高强度钢氢致延滞断裂断口的宏观形貌与一般脆性断口相似。其微观形貌大多为沿原奥体晶界的沿晶断裂。且晶界面上有许多撕裂棱。但氢脆断裂的方式与晶界上杂质元素的偏聚有关。当钢的纯洁度提高时，氢脆的断口形貌就从沿晶断裂转变为穿晶断裂。

2钢的氢致延滞断裂机理

- 目前工程上的氢脆大多指氢致延滞断裂。高强度钢非常敏感。其断裂过程分为孕育阶段、裂纹亚稳扩展阶段及失稳扩展阶段

- 钢的表面单纯吸附氢原子是不会产生氢脆的，氢必须进入 α -Fe 晶格中并偏聚到一定浓度后才能形成裂纹。因此，氢致延滞断裂必须有三个步骤，即：氢的进入；氢在钢中的迁移；氢的偏聚。这三者都需要时间，这就是孕育阶段。
- 为解释氢致延滞断裂，提出了多种理论：现介绍氢与位错交互作用理论。
- 钢中氢一般固溶于 α -Fe 晶格中。使晶格产生膨胀性弹性畸变。当有刃位错的应力场存在时，氢原子便与位错产生交互作用迁移到错线附近的拉应力区，形成氢气团。显然，在位错密度较高的区域，其氢的浓度也较高。



由于氢使 α -Fe 晶格膨胀，故拉应力促进氢的溶解。在外加应力作用下，裂纹尖端是三向拉应力区，因而氢原子易于向裂纹尖端区域聚集，其聚集过程是靠位错运动而实现的。氢在位错附近地区形成氢气团。当氢的扩散速率与位错运动速率相适应时，氢原子随位错运动偏聚到裂纹尖端塑性区与弹性区的界面上，当偏聚程度达到一定值后，使该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，氢原子的偏聚脆化过程宏观表现为裂纹的扩展方式是步进式的，这通过电阻变化得到证实。

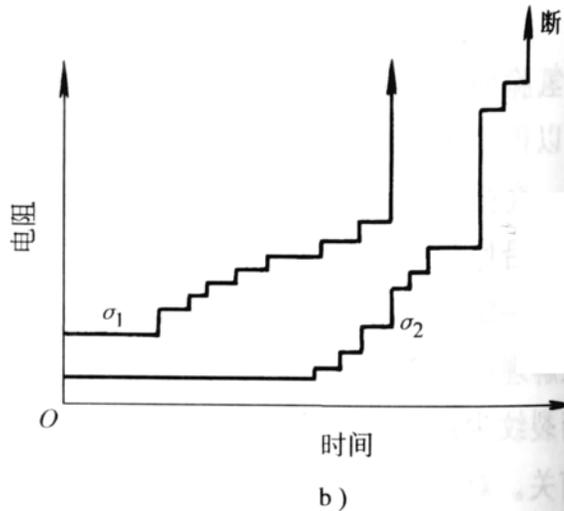


图 6-9 氢致裂纹的扩展过程和扩展方式
a) 裂纹扩展过程 b) 裂纹扩展过程中电阻的变化

■ 由于氢的运输是靠位错运动实现的，因而与温度和应变速率有很大关系。以断面收缩率 ψ 表示氢脆敏感性，讨论**温度**和**形变速率**的影响。

当形变速率为 V_4 时，或温度过低，氢的扩散速率很慢，永远跟不上位错的运动。因此，不会形成氢气团偏聚，也就不会出现氢脆， ψ 较高。

当 T 接近 T_H 后，氢原子的扩散速率与位错运动速率逐步适应。于是塑性降低，当升至 T_H' 后，两者运动速度完全吻合。氢脆严重，塑性最差，而当 T 升至 T_0 时，由于 T 较高，一方面形成氢气团。同时由于热作用，又使已偏聚的氢原子离开气团向四周均匀扩散，于是位错周围氢浓度开始下降，塑性开始上升。当温度达到 T_0' 时，氢气团完全被热扩散破坏，氢脆完全消除。

再看形变速率的影响，当形变速率增至 V_2 ，由于形变速率提高，必须在更高的温度下，氢原子的扩散速率才能跟上位错的运动，因而出现氢脆的温度必然高于 V_1 时的氢脆温度。当形变速度继续升到临界速率 V_4 时，氢原子的扩散跟不上位错的运动，于是氢脆完全消失。

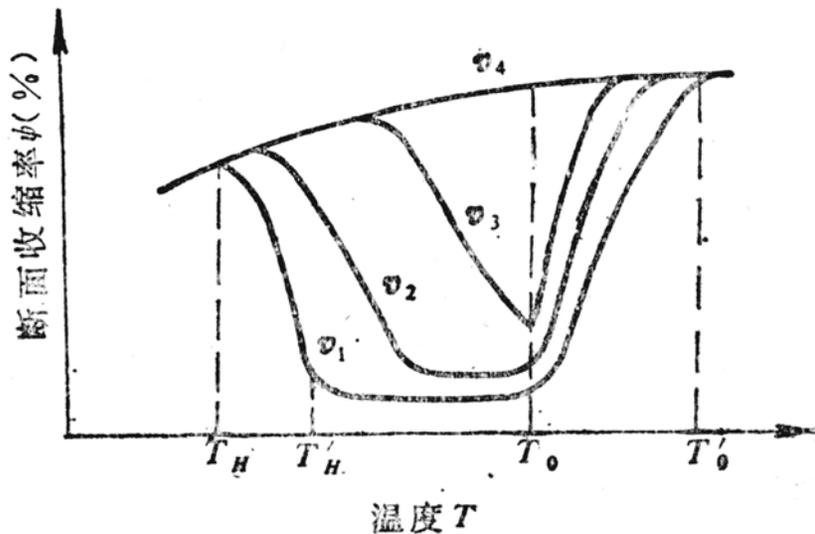


图6-14 形变速率与试验温度对含氢材料氢脆影响示意图 ($v_1 < v_2 < v_3 < v_4$)

3防止氢脆的措施。

- 可从环境因素，力学因素及材质因素三方面采取措施防止氢滞致延滞断裂。
- 1) 环境因素
- 切断氢进入金属中的途径，或采取某种措施使氢不进入或少进入金属中，如采用表面涂层，在含氢介质中加入抑制剂。
- 2) 力学因素
- 氢脆与拉应力有关。因而应避免残余拉应力。采用表面处理方法表面获得残余压应力，对防止氢脆有良好作用。
- 3) 材质因素
- 含C量低且S、P含量较少的钢，氢脆敏感性低。钢的强度愈高，对氢脆愈敏感。因此，对在含氢介质中服役的高强度钢的强度应有所限制。显微组织： $B_{\text{下}}$ ，回M、B、球化或正火组织，敏感性增大。细化晶粒可提高氢脆抗力。