

第四节 金属的钝性

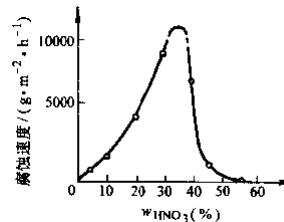
1. 钝化现象

金属表面从活性溶解状态变为非常耐蚀状态，这种表面状态的突变过程称为钝化。

金属钝化后所处的状态称为“钝态”。

处于钝态下的金属性质称为“钝性”。

能使金属钝化的物质称为“钝化剂”。



铁的溶解速度与硝酸含量的关系

2012-9-14

1

第四节 金属的钝性

1. 钝化现象

能发生钝化的金属：铁、铝、铬、镍、钴、钼、钽、铌、钨、钛等。

钝化剂有：浓硝酸、硝酸钾、重铬酸钾、高锰酸钾、硝酸银、氯酸钾、大气和溶液中的氧、某些非氧化剂（如镁在氢氟酸中、钼和铌在盐酸中）等。

2012-9-14

2



第四节 金属的钝性

金属钝化现象的特征

(1) 金属钝化的难易程度与钝化剂、金属本性和温度有关

- 钝化剂通常为氧化剂，氧化性越强，金属钝化趋势越大；
- 不同金属具有不同钝化趋势；自钝化金属；
- 温度降低，促进钝化。

2012-9-14

3



第四节 金属的钝性

金属钝化现象的特征

(2) 金属钝化后电位向正方向急剧上升

(3) 金属钝态与活态之间的转换往往具有一定程度的不可逆性

(4) 一定条件下，利用外加阳极电流或局部阳极电流可使金属转变为钝态

2012-9-14

4

第四节 金属的钝性

2. 钝化理论与钝化特征曲线分析

2.1 成相膜理论（薄膜理论）

钝化是由于金属溶解时，在金属表面生成了致密的、覆盖性良好的固体产物保护膜，这层保护膜作为一个独立的相存在，它或者使金属与电解质溶液完全隔开，或者强烈地阻滞了阳极过程的进行，结果使金属的溶解速度大大降低，使金属转变为钝态。

多数钝化膜由金属氧化物组成。

2012-9-14

5

第四节 金属的钝性

2.1 成相膜理论（薄膜理论）

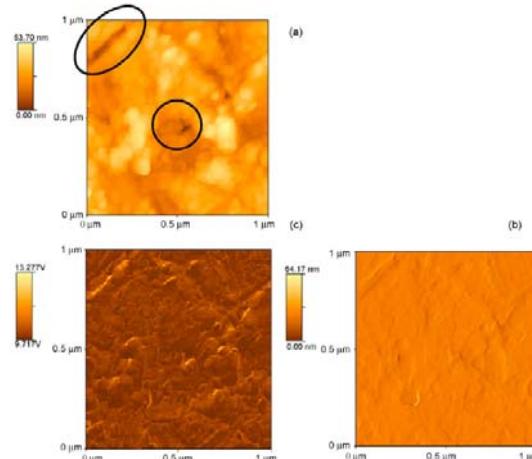


Fig. 8. AFM images (tapping mode) of the film formed at -0.2 V vs. SCE in $0.1\text{ M NaCl} + 0.1\text{ M KOH}$ for 1 h. (a) topographical image (under Layer regions are marked); (b) Phase image; (c) Amplitude image.

2012-9-14

6

第四节 金属的钝性

2.1 成相膜理论（薄膜理论）

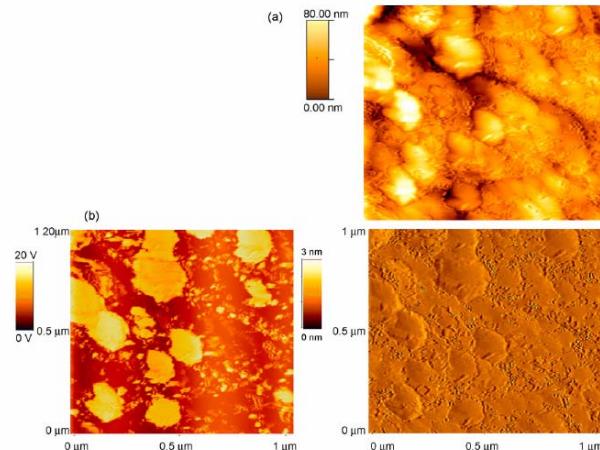


Fig. 9. AFM images (tapping mode) of the film formed at +0.2 V vs. SCE in 0.1 M NaOH + 0.1 M KOH for 1 h. (a) Topographical image. (b) Phase image. (c) Amplitude image.
2012-9-14

7

第四节 金属的钝性

2.2 吸附理论

金属钝化不需要形成固态产物膜，只需要在金属表面或部分表面上生成氧或含氧粒子的吸附层（吸附膜）就足以使金属钝化。粒子在金属表面吸附后，改变了金属-溶液界面结构，使阳极反应的活化能显著升高，因而金属本身的反应能力降低了，呈现钝态。

2012-9-14

8

第四节 金属的钝性

两种理论都可解释部分实验事实。

共同点：认为在金属表面生成了一层很薄的膜（固体膜、吸附膜），从而阻碍了金属的溶解。

不同点：对膜生成的理论解释。

金属在钝化过程中，在不同的条件下，吸附膜和成相膜可分别起主导作用。

2012-9-14

9

第四节 金属的钝性

2.3 钝化特性曲线分析

根据成相膜理论分析可钝化金属的阳极极化曲线

(1) 曲线AB段

E_A°  金属初始电极电位

E_{CP}
金属钝化电位
(临界电位)

i_{CP}
钝化电流密度

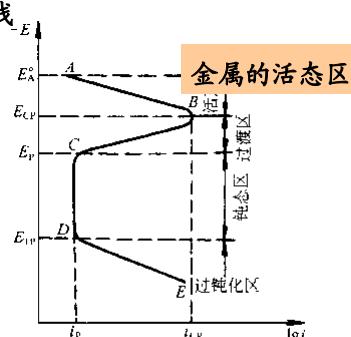


图 1-41 可钝化金属的阳极极化曲线

2012-9-14

10

第四节 金属的钝性

2.3 钝化特性曲线分析

(2) 曲线BC段

E_{CP}
金属钝化电位
(临界电位) $\rightarrow E_P$

阳极电流密度急剧下降，钝化膜形成，金属开始转变为钝态

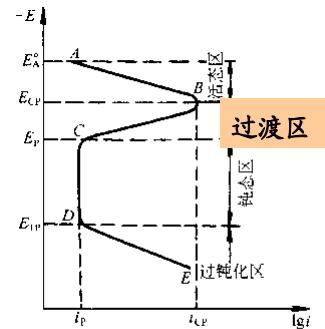


图 1-41 可钝化金属的阳极极化曲线

2012-9-14

11

第四节 金属的钝性

2.3 钝化特性曲线分析

(3) 曲线CD段

E_P $\rightarrow E_{TP}$
金属过钝电位
 i_P
维钝电流密度

稳定的钝化膜形成，金属稳定的钝态

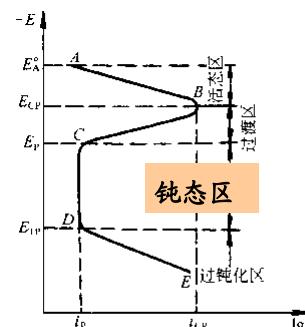


图 1-41 可钝化金属的阳极极化曲线

2012-9-14

12

第四节 金属的钝性

2.3 钝化特性曲线分析

(4) 曲线DE段

电位 $> E_{TP}$

钝态 \rightarrow 活态 (过钝化现象)

电流密度再次增大

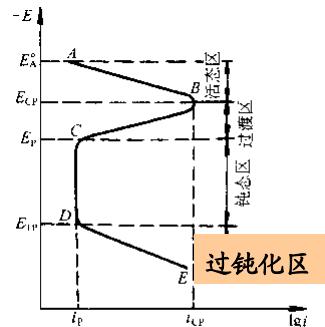


图 1-41 可钝化金属的阳极极化曲线

2012-9-14

13

第四节 金属的钝性

阴极过程 钝化特性曲线分析

(1) 阴极曲线 K_1 与阳极曲线交于 a 点。金属的腐蚀电位落在活化区，表示金属将发生活性溶解。

(2) 阴极曲线 K_2 与阳极曲线有三个交点 b 、 c 、 d ，它们的腐蚀电位分别落在活化区、过渡区和钝化区，金属处于不稳定的钝化状态。

(3) 阴极曲线 K_3 与阳极曲线交于 e 点，腐蚀电位落在钝化区，金属处于稳定的钝态。自钝化体系。

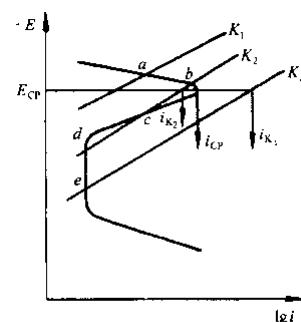
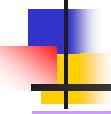


图 1-42 阴极过程对金属钝化的影响

2012-9-14

14



第四节 金属的钝性

3. 金属钝性的应用

3.1 阳极保护（电化学钝化）

使阳极电位维持在稳定钝态区

3.2 化学钝化提高金属耐蚀性

在腐蚀介质中加入适量的钝化剂

金属的预氧化处理、铬酸盐、磷酸盐处理

3.3 添加易钝化合金元素，提高合金的耐蚀性

3.4 添加活性阴极元素，提高可钝化金属或合金的耐蚀性

2012-9-14

15



设备腐蚀与防护

第二章 影响腐蚀的结构因素

2012-9-14

16

第二章 影响腐蚀的结构因素

危害性小，可较准确估计设备使用寿命，或增加壁厚延长寿命

全面腐蚀：腐蚀作用发生在整个金属表面上，它可能是均匀的，也可能是不均匀的。

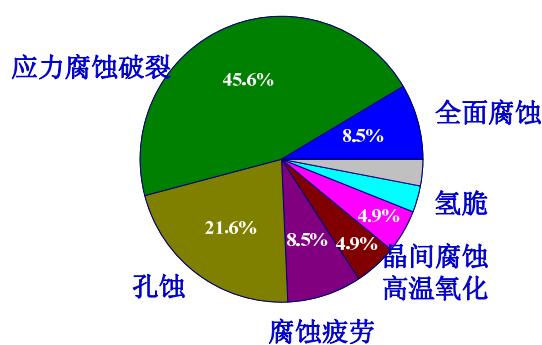
局部腐蚀：主要发生在金属表面某一区域，而表面的其他部分则几乎未被破坏。

！！！危害性大，影响因素复杂

2012-9-14

17

第二章 影响腐蚀的结构因素



2012-9-14

18

第一节 力学因素

机械设备结构上不同性质的应力+腐蚀环境，产生不同的腐蚀形态

拉应力 + 腐蚀介质 → 应力腐蚀

交变应力 + 腐蚀介质 → 腐蚀疲劳

剪应力 + 腐蚀介质 → 磨损腐蚀

2012-9-14

19

第一节 力学因素

1. 应力腐蚀破裂 SCC

定义：金属结构在拉应力和特定腐蚀环境共同作用下引起的破裂，SCC (Stress Corrosion Cracking)

“灾难性腐蚀”

2012-9-14

20

第一节 力学因素

1. 应力腐蚀破裂SCC

1.1 SCC实例

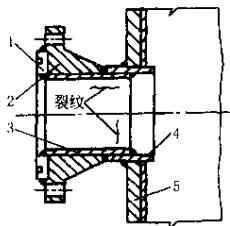


图 2-1 塔设备人孔村里结构
1—316L 焊环；2—20Mn Mo 法兰；
3—316L 村里；4—316L 人孔接管；
5—塔壁复合板 (22g-316L)

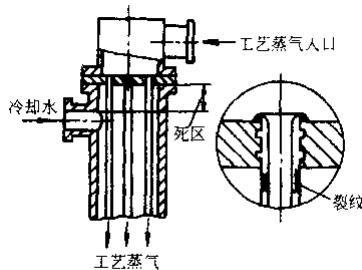


图 2-3 不锈钢胀管颈部的破裂

2012-9-14

21

第一节 力学因素

1.2 SCC产生条件 拉应力 + 特定的腐蚀环境 (+ 敏感性金属)

力学因素

- 工作应力，设备和部件在工作条件下所承受的外加载荷。
- 残余应力，金属材料在生产和加工过程中，在材料内部产生的应力，如：冷轧、弯曲、机械加工、焊接、热处理过程均可产生。（据统计，由残余应力引起的不锈钢SCC占总应力腐蚀事故的80%以上）
- 热应力，由于淬火、周期性的加热和冷却而引起的应力。
- 结构应力，由于设备、部件的安装和装配而引起的应力。

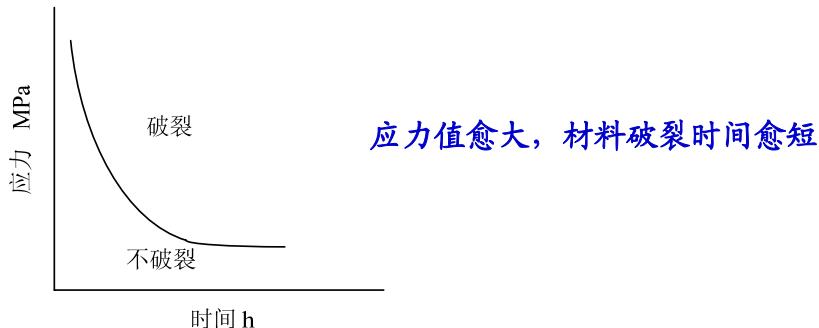
2012-9-14

22

第一节 力学因素

1.2 SCC产生条件

力学因素



应力与破裂时间的关系

2012-9-14

23

第一节 力学因素

1.2 SCC产生条件

拉应力 + 特定的腐蚀环境 (+ 敏感性金属)

环境因素

- 介质成分, 表2-1。
- 浓度
- 温度
- pH值等

2012-9-14

24

第一节 力学因素

表 2-1 常用材料可能产生应力腐蚀破裂的环境

材 料	环 境
低碳钢	NaOH 溶液、NaOH+Na ₂ SiO ₃ 溶液、NO ⁻ 溶液
低合金钢	NO ₃ ⁻ 溶液、HCN 溶液、H ₂ S 溶液、Na ₃ PO ₄ 溶液、HAc 溶液、NH ₄ CNS 溶液、氯气(水<0.2%) 硝酸盐和重碳酸溶液、湿的 CO-CO ₂ 空气、海洋大气、工业大气、浓硝酸、硝酸和硫酸混合物
高强度钢	蒸馏水、湿大气、H ₂ S 溶液、Cl ⁻
马氏体及铁素体不锈钢	NaOH、Cl ⁻ 、F ⁻ 、Br ⁻ 、海水、工业及海洋大气、H ₂ S 溶液、H ₂ SO ₄ 、HNO ₃ 、氯溶液、(NH ₄) ₂ HPO ₄
奥氏体不锈钢	Cl ⁻ 、海水、有机氯化合物、湿的氯化镁绝缘物、F ⁻ 、Br ⁻ 、H ₂ S 溶液、连多硫酸、硫酸、锅炉水、含氯化物的冷凝水气、高温高压含氯纯水
Al-Mg Al-Cu Al-Cu-Mg Al-Mg-Zn Al-Zn-Mg-Mn(Cu) Al-Zn-Cu	NaCl+H ₂ O ₂ 、NaCl 溶液、大气、海水、CaCl ₂ 、NH ₄ Cl、COCl ₂ 溶液 NaCl、KCl、MgCl ₂ 、NaCl+NaHCO ₃ 、NaCl+H ₂ O ₂
铜及铜合金	NH ₃ 气及溶液 NH ₃ 气及溶液、含 NH ₄ 大气、FeCl ₃ 、Cu(NO ₃) ₂ 、KCl、K ₂ Cr ₂ O ₇ 、KMnO ₄ 、湿 SO ₂ 、湿 CO ₂ 、HNO ₃ 、酸、HgCl ₂
镍及镍合金	NaOH、KOH、氯硅酸、硫、NaNO ₂ NaOH、Na ₂ S、HF (蒸气及无氧溶液)、高温水 (>350°C) NaOH 及 KOH (熔态及浓溶液)、MgCl ₂ 、NaNO ₃ 、铬酸、HF (蒸气及溶液)、有机氯化物
钛及钛合金	红发烟硝酸、Na ₂ O ₂ (含 O ₂ 、不含 NO、24~74°C) HCl、Cl ⁻ 、海水、甲醇 (溶液蒸气)、三氯乙烯、CCl ₄
铅	醋酸铅+硝酸、大气、土壤

2012-9-14

25

第一节 力学因素

1.3 SCC破裂速度与裂纹形貌

SCC过程的三个阶段

- ① 裂纹的孕育期：导致应力集中的裂纹源生核孕育阶段，受应力影响很小，时间较长。
- ② 裂纹扩展期：由裂纹源或蚀坑发展到单位面积所能承受最大载荷的极限应力值时的阶段，时间较短。
- ③ 裂纹失稳的纯力学的扩展期。

SCC断裂速度约为：0.01~3mm/h

SCC裂纹扩展速率

GB12445.3-90 《高强度合金楔形张开加载 (WOL) 预裂纹试样应力腐蚀试验方法》

2012-9-14

26

第一节 力学因素

1.3 SCC破裂速度与裂纹形貌

SCC裂纹形态

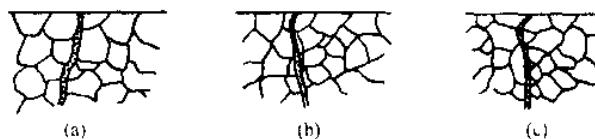


图 2-5 裂纹形态的主要模式

(a) 晶间裂纹; (b) 穿晶裂纹; (c) 混合型裂纹

2012-9-14

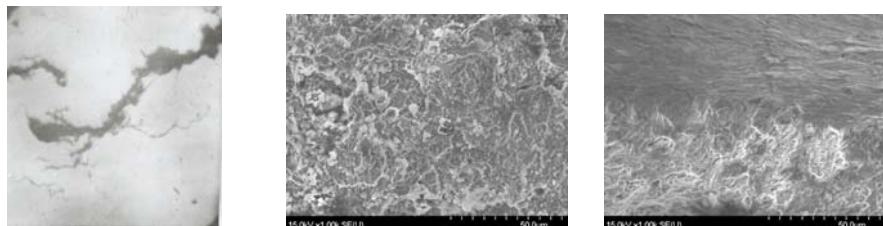
27

第一节 力学因素

1.3 SCC破裂速度与裂纹形貌

SCC裂纹断口形貌

断口属于脆性断裂，断面裂纹分叉



2012-9-14

28

第一节 力学因素

1.4 SCC腐蚀机理

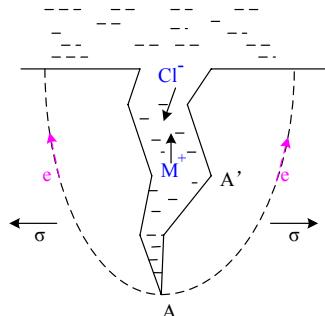
看法不同，无统一见解。主要有：电化学阳极溶解理论、氢致开裂理论、滑移-溶解-断裂理论等

电化学阳极溶解理论

(1) “活性途径”的存在：晶粒边界、塑性变形引起的滑移带、金属表面的缺陷等

(2) 腐蚀电池的形成：活性点在应力作用下引起破坏，新鲜表面成为阳极，完整表面膜为阴极。

(3) 阳极溶解：阳极金属成为离子而溶解，活性阴离子与金属离子扩散迁移，裂纹尖端处应力集中加速阳极溶解，裂纹扩展，最终导致金属破裂。



应力腐蚀破裂模型

2012-9-14

29

第一节 力学因素

1.5 防止或减轻SCC的途径

从影响SCC的因素出发：消除环境、应力、冶金(材料)三方面的有害因素

(1) 降低设计应力，使最大有效应力或应力强度降低到临界值以下

空气条件下，若 $K_1 < K_{1c}$ 则构件安全

K_1 应力强度因子 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$

K_{1c} 材料的断裂韧性， $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$

K_{1SCC} 应力腐蚀破裂临界强度因子 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$

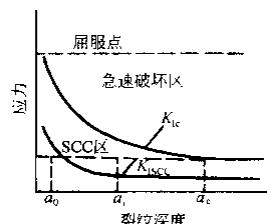


图 2-7 应力与裂纹深度关系

2012-9-14

30

第一节 力学因素

1.5 防止或减轻SCC的途径

(1) 降低设计应力, 使最大有效应力或应力强度降低到临界值以下

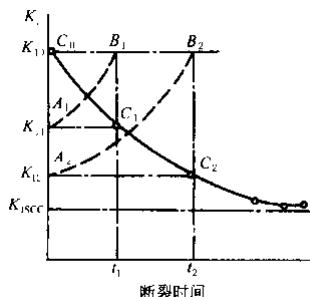


图 2-8 瞬时 K_t 与时间曲线

2012-9-14

31

第一节 力学因素

1.5 防止或减轻SCC的途径

(2) 合理设计与加工, 减少局部应力集中

- 选用大的曲率半径;
- 流线型设计;
- 关键部位增厚或改变结构形式;
- 焊接采用对接以减小残余应力集中;

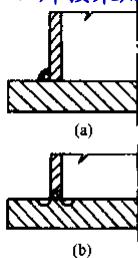


图 2-9 薄壳与厚板的焊接
2012-9-14

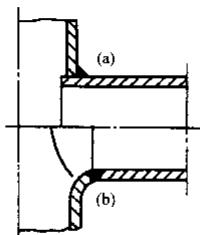


图 2-10 壳体接管焊接

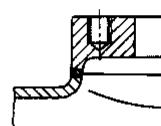


图 2-11 壳体上的凸缘

32

第一节 力学因素

1.5 防止或减轻SCC的途径

(2) 合理设计与加工, 减少局部应力集中

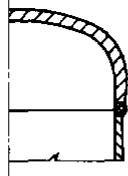


图 2-12 壳体与顶盖的等厚对焊



图 2-13 厚壁容器开孔接管焊接

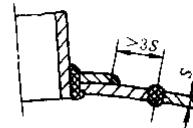
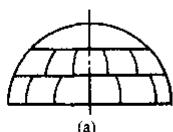
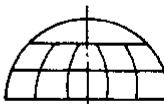


图 2-14 焊缝之间的最小距离



(a)



(b)

图 2-15 球形容器两种拼接法

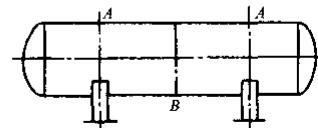


图 2-16 简体中最大径向应力位置

2012-9-14

33

第一节 力学因素

1.5 防止或减轻SCC的途径

(3) 采用合理的热处理方法消除残余应力, 或改善合金的组织结构以降低对SCC的敏感性

- 退火处理消除热应力;
- 高强度铝合金, 通过时效处理, 可以改善合金的微观结构, 避免晶间偏析物的形成, 能提高抗SCC的敏感性

(4) 其他方法

- 合理选材
- 除去介质中有害成分
- 添加缓蚀剂
- 阴极保护

2012-9-14

34

第一节 力学因素

1.6 典型SCC试验研究方法介绍

慢应变速率试验 (SSRT)



考察应力腐蚀的敏感性

2012-9-14

35

第一节 力学因素

1.6 典型SCC试验研究方法介绍

楔形张开加载 (WOL) 预裂纹试样应力腐蚀试验



考察应力腐蚀裂纹扩展速率、应力腐蚀破裂应力强度因子，影响SCC的因素，预测设备使用寿命等。

2012-9-14

36



Thank you!

2012-9-14

37