

腐蚀是什么？

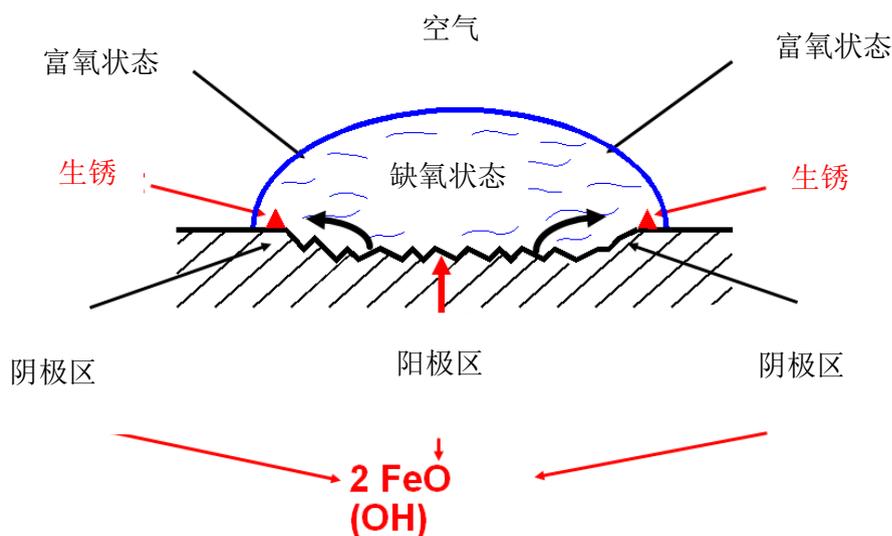
Doug Jones 著，BOSSARD 专家团队

在某些情况下，腐蚀看起来非常美观，比如极具装饰效果的锈绿色铜制喷壶，而大多数情况下，从产品设计到结束预期的生命周期，我们都需要防止腐蚀的发生。当客户在他们崭新绚烂的花园推草机上发现锈迹，或者因游泳池屋顶设计不当造成腐蚀坍塌、人员伤亡，客户都不会满意。了解腐蚀的类型，使用恰当的设计，防止腐蚀的发生，对任何工程师来讲都至关重要。

腐蚀的原理

紧固件的腐蚀，主要原因是潮湿，以及紧固件和连接件之间发生的电化学反应。

水滴模式



上图描述的是水滴滴在无镀层的铁表面。水滴的表面暴露在空气中，呈现富氧状态。水滴的内部呈缺氧状态，这就形成了电学里的电势差异，生成电流。电流顺着水的方向流动，从铁的阳极表面流到水的阴极表面，水起到了电解质的作用，引起铁离子溶解。

与此同时，在水里形成氢氧根离子，与铁离子发生反应，形成氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀物。分解后的氧快速氧化氢氧化铁，形成氧化铁水合物 $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，通常称为锈。

开始生锈时并不需要有很多水分。腐蚀发生在60%相对湿度的状态下。若空气中含有二氧化硫，硫化氢，氮氧化物，盐，灰，煤烟和其他污染物，更易发生腐蚀。

腐蚀的种类

均匀腐蚀

钢的均匀腐蚀是最常见的腐蚀类型，它均匀分布在紧固件表面，呈红色斑点。如果无视它的存在，紧固件可能会变薄变弱，最终导致连接失效或无法拆卸。

预防

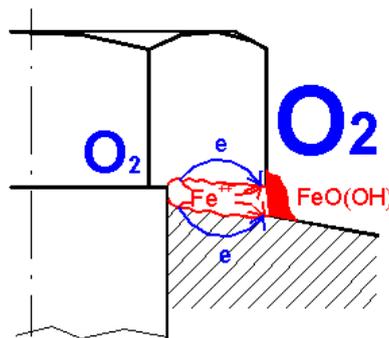
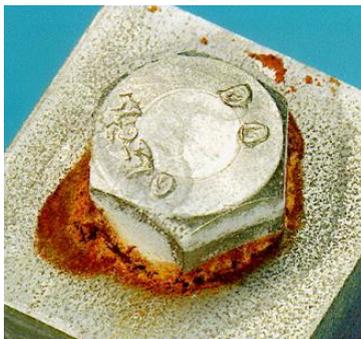
- 零件防潮
- 防水设计
- 通风干燥
- 表面清洁，避免污染
- 防止连续水分冷凝
- 使用镀层或涂层



缝隙腐蚀

小缝隙和凹陷面易于聚集潮湿却不易干燥。缝隙中的潮湿可迅速形成缺氧状态并引发水滴模型中所描述的阳极腐蚀。在紧固件的腐蚀问题上，缝隙腐蚀的风险随着接合面的增多而加剧。

奥氏体不锈钢紧固件也存在着缝隙腐蚀的风险，尤其发生在含氯离子水的环境下。



预防

- 尽量减少使用垫圈 – 改用法兰面紧固件
- 保持连接面尽可能平滑

电偶腐蚀

在潮湿环境下，将两种不同的金属接合在一起时会产生电势差，形成腐蚀。在这种电流反应中，电流从活泼的阳极金属流向惰性的阴极金属，溶解活泼金属材料。

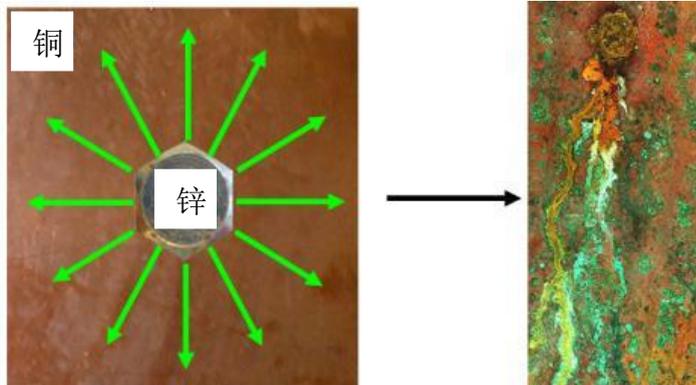


安装在青铜法兰上的镀锌螺母

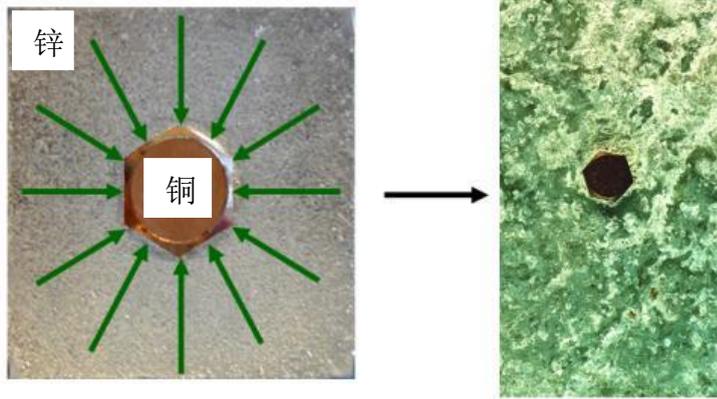
穿晶应力腐蚀

水, pH6.0	海水, pH7.5	
银	银	惰性 (阴极)
铜	镍	
镍	铜	
不锈钢	不锈钢	
		↑
铝铅		
	钢	
锡	镉	
铅	铝	
钢		
镉	锌	
锡	锡	活泼 (阳极)

腐蚀电流的密度与溶解金属的速率成正比。在下面的情况里，活泼的镀锌螺钉连接铜板。与接触表面大的铜板相比，接触表面小的锌表面产生大电流。在潮湿环境下，锌迅速溶解。



相反，如果我们用铜制紧固件连接一大块镀锌钢板，电流密度就会非常低，两者之间的腐蚀过程更加缓和。

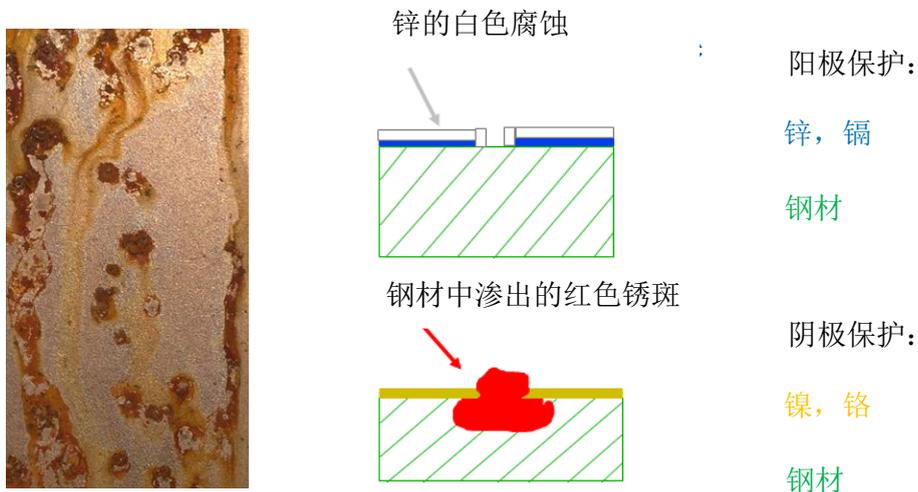


预防

- 紧固件材料或防腐涂层应当采用比连接件材料惰性更强的金属元素
- 可以在夹紧力要求不高的连接面上考虑使用绝缘塑料垫圈
- 不可使用镀锌紧固件连接不锈钢或铜件

点蚀

在金属表面上使用非常惰性的金属元素的涂层，例如镍或铬，可能会发生点蚀。在以下所述事例中，钢镀镍存在着肉眼看不见的细孔，这样一来水份将可以渗透至金属基材。缝隙腐蚀发生在表层下面，形成斑点或小凹坑从细孔里渗出。



不锈钢和铝合金也会出现点蚀。这些金属的表面上具有一层氧化铬钝化层，在正常环境下防止发生腐蚀。如果氧化铬钝化层局部遭到机械性破坏或含氯离子溶液的侵蚀，就会发生点蚀。

较之周边更大的钝化区域，裸露区域变得更活泼，并产生电流密度，在局部位置或小凹坑中形成电偶腐蚀。如果氧气进入活性区域，就会发生二次钝化，但灰尘、盐沉积物和氯残留物

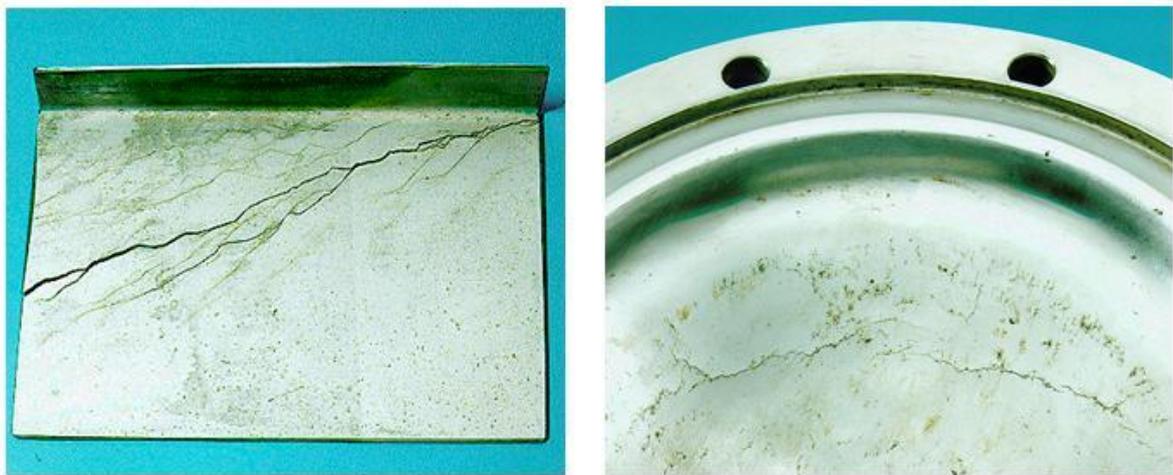
会阻碍氧气进入，使钝化层难以修复。

预防

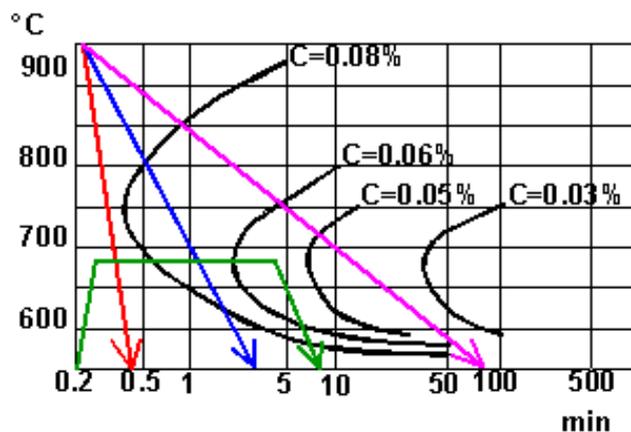
- 与镀镍工厂洽谈后续处理方案，比如使用Castrol机油作为脱水溶液（DW924）填充细孔
- 保持表面清洁光滑
- 避免固体或液体残留物，尤其是氯化物 –妥善清洗或冲洗裸露面
- 在氯化物的环境中使用含有钼的A4或316不锈钢材料

晶间腐蚀

在热锻或焊接工艺中经过高温加热，奥氏体不锈钢（Cr Ni）可能产生晶间腐蚀。经过加热（600-900°C）和缓慢冷却之后，碳和铬结合形成碳化铬。碳化物消耗了使不锈钢拥有防腐能力的铬元素。如果铬含量低于12%就会产生腐蚀，尤其在晶界处。



碳含量高的不锈钢和较缓慢的冷却速度将会产生更多的碳化物。下图显示了在一定温度下，冷却过程所需时间（以分钟为单位）。只要钢的受热温度和持续时间停留在曲线的左边，就不会发生晶间腐蚀。



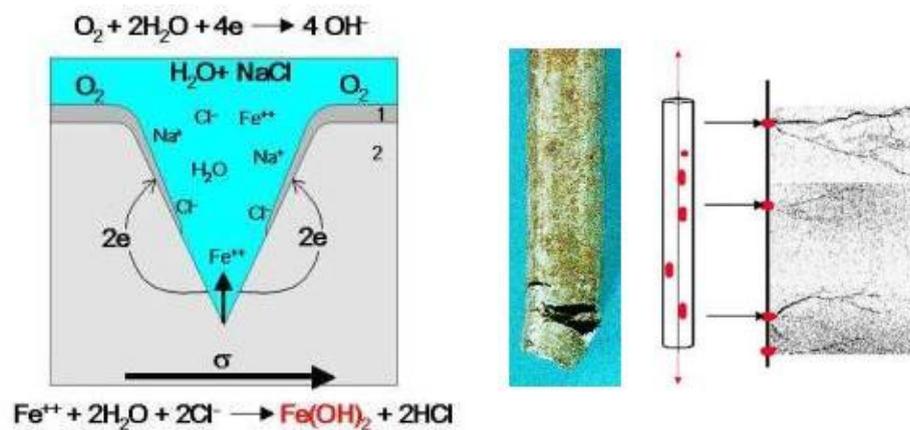
预防

- 在热锻或焊接工艺中，选用的不锈钢含碳量应低于0.05%
- 工件加热后直接浸入水中淬火
- 若含碳量高于0.05%，通过添加钛、铌或钽（A3和A5），经高温处理可保持不锈钢的稳定状态。

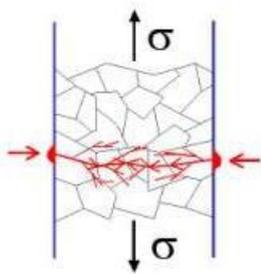
应力腐蚀开裂

在拉伸应力作用下的紧固件受腐蚀影响时，可能导致应力腐蚀开裂。大部分这类腐蚀从点蚀开始。

在盐水作用下，点蚀后的奥氏体不锈钢，在垂直于应力方向上腐蚀程度加速并形成裂纹。通过发生反应，在裂纹底部缕缕形成红锈和盐酸。酸的侵蚀抑制了二次钝化，持续腐蚀过程，导致裂纹变得越来越深直至金属失效。

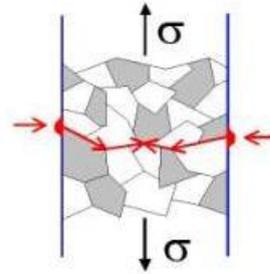


在非合金和低合金钢中也可能出现应力腐蚀开裂。其本质属于晶间腐蚀开裂，而奥氏体不锈钢中出现的开裂则属于穿晶腐蚀开裂。



穿晶应力腐蚀

裂纹蔓延穿过晶粒，形成细纹



晶间应力腐蚀

裂纹沿金属颗粒表面展开，即沿着晶界形状形成开裂。

这是奥氏体镍铬不锈钢晶间裂纹构造。

这种裂纹晶间扩展更象是在非合金和低合金钢的结构中。

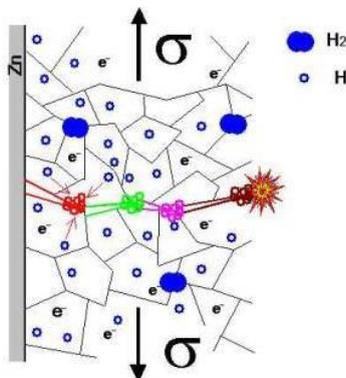
预防

- 遵守点蚀的防范规则，尤其针对受高应力的紧固件
- 定期检查关键性安全部件是否有任何腐蚀迹象
- 关键性安全部件考虑使用热镀锌，出现腐蚀易于掌握
- 确保关键性安全紧固件便于检查和更换

氢脆

酸洗或电镀过程可以导致氢渗入钢材中。这个过程中，大部分氢呈气体散出，但是也有一些以原子形式扩散进入到金属里。氢原子在金属的晶粒结构中非常活跃，并趋向转移到应力集中区域。

当高强度紧固件（硬度大于 320HV）受到应力时，滑痕或夹杂物这类微小的表面缺陷可能导致细纹开裂。如果钢材中含有氢原子，氢原子就会被开裂处周围分布的拉伸应力吸引，在那里形成“氢原子云”。氢削弱了金属的微结构，可能导致裂纹继续扩大直到紧固件失效。



氢脆断裂经常是一种延迟失效的状态，而非发生在安装时，它可以在数小时甚至数周后发生。典型故障发生在安装后**24 - 48**小时内。最易发生在高性能等级公制**10.9**及更高、或英制**8**级及更高的螺纹紧固件上。表面硬化的螺纹部件也存在风险，例如螺纹成形自攻锁紧螺钉或锯齿螺钉，以及所有由弹簧钢制成的紧固件，如锁紧垫圈和挡圈。

以下三点是氢脆的关键所在：

1. 容易产生氢脆的材料 - 硬度大于**320 HV**或抗拉强度大于 **1000N /mm²**的钢材
2. 氢进入金属的工艺过程
3. 持续拉伸应力

还应该注意的，腐蚀过程产生氢，因此必须保证高强度紧固件远离腐蚀。延迟失效发生在组装后的数周或数月，通常这些因氢产生的失效源于腐蚀，并非在加工过程中。

预防

- 硬度超过 **320 HV**或抗拉强度超过**1000N /mm²**的高强度紧固件，禁止使用电镀或酸洗
- 如电镀不可避免，确保紧固件的清洁过程，尽量缩短酸洗时间，并遵照执行上述祛氢过程。

总述

请记住，在设计产品时，紧固件是组成整个装配的一部分，而不是独立的部件。必须保证紧固件的品质始终与连接件的品质相当甚至高于连接件。通过了解不同类型的腐蚀和预防措施，并遵照执行下列规则，可以获得良好、持效的连接性能。

请遵循以下三个规则，确保良好的连接设计：

1. 紧固件的品质必须始终与连接件的品质相当或甚至高于连接件
2. 紧固件连接点绝不可以成为弱点
3. 确保所有紧固件连接点，尤其是关键部位，便于检查和更换