

304 不锈钢应力腐蚀的临界氯离子浓度

吕国诚, 许淳淳, 程海东

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京100029)

摘 要:通过慢拉伸实验得出了 304 不锈钢应力腐蚀敏感性与溶液中 Cl⁻浓度的关系,用扫描电镜 对拉伸试样的断口形貌进行了分析,得出了 304 不锈钢发生应力腐蚀的临界氯离子浓度。采用自 行设计的装置对 304 不锈钢试样施加拉应力,通过恒应变条件下的电化学原位测试研究了 304 不 锈钢钝化膜破裂电位与氯离子浓度的关系。得出导致钝化膜破裂电位突变的 Cl⁻浓度与发生应力 腐蚀破裂的临界 Cl⁻浓度是基本一致的结论。

关键词: 304 不锈钢; 钝化膜; 应力腐蚀; 临界氯离子浓度

中图分类号: TG 172.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-6613 (2008) 08-1284-04

304 不锈钢具有良好的耐蚀性能而获得了广泛的应用。但在氯离子的作用下,304 不锈钢会 发生应力腐蚀破裂^[1-2],导致设备跑、冒、滴、漏,往往会带来灾难性的后果。而且,设备中冷 却水等介质中的氯离子会逐渐浓缩,加大了设备的腐蚀^[3]。大量的科研工作揭示了应力腐蚀的发 生、发展规律^[4-6]。不锈钢的应力腐蚀与 CI⁻浓度、温度、pH 值以及溶液中其它离子有关^[7],当 CI⁻浓度达到临界值时,304 不锈钢才会发生应力腐蚀破裂,但对于临界值没得出一致结论^[8-10], 也不能提出完全避免或消除应力腐蚀的边界条件。

在一定条件下不锈钢钝化膜破裂所形成的蚀孔往往成为应力腐蚀源,故钝化膜的结构和性能 影响不锈钢的耐蚀性能^[11]。而不锈钢钝化膜的耐蚀性能在很大程度决定于金属在介质中的膜破裂 电位^[12]。因此,研究 304 不锈钢的钝化膜破裂电位 E_b,可以反应出不锈钢钝化膜的稳定性,进 而研究 304 不锈钢的应力腐蚀行为。

本文采用慢拉伸实验和相应的断口分析得出了 304 不锈钢发生应力腐蚀的临界 Cl 浓度;用 恒变形下的原位电化学测试研究了 304 不锈钢钝化膜破裂电位与 Cl 浓度的关系。并进一步分析 了 304 不锈钢在含 Cl 介质中的应力腐蚀机理。





2 实验方法

实验材料为 304 不锈钢薄板,成分为 (质量分数): Cr 17.080%, Ni 8.010%, Mn 1.380%, Si 0.490%, C 0.050%, S 0.001%, P 0.020%,其余为 Fe。本研究中所有试样均经高温固溶 处理 (1050℃,保温 30 min,水冷)。试样表面均采用水砂纸逐级磨光,用丙酮脱脂,去离子 水冲洗,干燥备用。用去离子水、分析纯 NaCl 配制不同浓度的 NaCl 溶液,并用 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 值为 7±0.1。试验温度为 60±0.1℃。

2.1 慢应变速率法

慢拉伸实验采用哑铃型试样,标距部分尺寸为(20mm×3mm×2mm)。慢拉伸实验在 letry10 kN 应力腐蚀试验机上进行,拉伸应变速率 2×10⁻⁶s⁻¹。

2.2 慢拉伸试样的断口分析

试样断裂后,立即取出,保护好断口。先用去离子水冲洗表面附着的腐蚀产物,然后用氮气 吹干。在超声波清洗仪中使用丙酮清洗断口,氮气吹干后采用 Cambridge-S250 型扫描电镜观察 断口形貌。

2.3 恒应变下的原位电化学测试

为了研究拉应力作用下 Cl⁻浓度对 304 不锈钢表面钝化膜的影响,设计了恒应变下的原位电 化学测试装置,见图 1。通过预试验可知,当应变大于 30% 后应变的增加对钝化膜破裂电位的影 响较小,故本研究采用 30% 的应变。

电化学实验试样为哑铃型,标距部分尺寸为(20mm×2mm×2mm)。采用图1所示自行 设计的装置施加拉应力至试样发生30%变形(不卸载)。在试样的中间部分裸露1cm²,其余部 分用硅橡胶黏合剂密封。

电化学测试用三电极体系,试样为研究电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。 动电位扫描速度为 20 mV/min。



图 1 恒应变原位电化学测试装置 1- 参比电极;2- 工作电极;3- 辅助电极;4- 销钉;5- 哑铃型试样;6- 螺杆;7- 电化学工作站;8- 硅橡胶;9- 溶液

2/7



3 结果与讨论

3.1 CI 浓度的变化对 304 不锈钢应力腐蚀敏感性的影响

表 1 为试样在含不同 CI⁻ 浓度的溶液中进行慢应变拉伸试验所得试验数据。延伸率是指试样 拉断后试样标距间伸长量与原始标距的比,在空气中和溶液中拉伸的延伸率分别为 δ_a 和 δ_s 。实 验测得 304 不锈钢的 δ_a 为 71.44%。采用塑性损失 I_s 作为材料应力腐蚀敏感性的表征参数 ^[13], 即

 $I_{\delta} = (1 - \delta_s / \delta_a) \times 100\%$

试样在不同浓度 Cl⁻ 溶液中拉伸的 l_a 值见表 1。

	氯离子浓度 /mg·L ⁻¹	δ,/%	ا _ه /%
	60	69.85	2.226
	90	63.80	10.69
	120	61.70	13.63
	300	60.60	15.17
	600	60.03	15.97
_	900	59.43	16.81

表1氯离子浓度对应力腐蚀敏感性的影响

图 2 为 I₆ 对 CI 浓度的关系。由图可见,当 CI 浓度小于 90 mg/L 时,随着 CI 浓度的增加, 应力腐蚀敏感性明显增大;当 CI 浓度大于 90 mg/L 时,应力腐蚀敏感性较大但变化缓慢。曲线 在 g 点处转折,故该点是应力腐蚀敏感性随 CI 浓度变化的突变点,即应力腐蚀发生的临界 CI 浓度。







图 3 为 304 不锈钢在 Cl⁻ 浓度为 60 mg/L、90 mg/L、300 mg/L、900 mg/L 溶液中慢拉伸 后断口的 SEM 形貌。由图 3 可见,当 CI 浓度为 60 mg/L 时,断口表面存在大量韧窝,为典型的 韧断形貌, 见图 3 (c); 当 Cl⁻浓度为 90 mg/L 时, 断口表面开始出现细小的二次裂纹, 但数量 很少,见图3(b);当Cl⁻浓度为300mg/L时,断口表面二次裂纹的尺寸和数量都比图3(b) 明显增大, 见图 3 (c); 当 Cl 浓度为 900 mg/L 时, 断口表面二次裂纹的数量比图 3 (c) 增多, 但裂纹尺寸变化不明显,见图3(d)。



图 3 不同 CI 浓度中拉伸试样的断口形貌 (SEM)

(d) 900 mg/L

从图 2、图 3 可知, 90 mg/L 是应力腐蚀敏感性随 Cl 浓度变化的突变点, 即 90 mg/L 是该 试验条件下发生应力腐蚀的临界 Cli浓度。当 Cli浓度大于等于此值时,断口表面才会出现二次裂纹, 应力腐蚀才会发生;当 CI 浓度小于 90 mg/L 时,断面没有出现二次裂纹,应力腐蚀敏感性较小。

3.2 Cl 浓度对拉应力下 304 不锈钢钝化膜破裂电位的影响

图 4 是应变为 30%的试样在不同浓度 CI 溶液中的阳极极化曲线。腐蚀电流密度在钝化区 内很小,约为 2 µA/cm² (实验数据中得知),钝化膜表现出很好保护性。当电位超过钝化膜的 破裂电位时,腐蚀电流密度迅速增加,304不锈钢遭到严重腐蚀。因此,钝化膜的破裂电位是 一个很重要的参数,可用来评价钝化膜在溶液中的稳定性。破裂电位越正,钝化膜越稳定;破裂 电位越负, 钝化膜的稳定性越差。腐蚀电流密度为 10 μA/cm² 时对应的电位为钝化膜破裂电位 E^[14],即图 4 中各条曲线转折处的电位。

由图 4 可知,随着溶液中 Cl 浓度的增加, 304 不锈钢钝化区的宽度变窄,钝化膜的破裂电 位变负。说明 Cl⁻浓度对拉应力状态下 304 不锈钢的腐蚀产生了显著的影响。







图 5 为 304 不锈钢在不同浓度 CI 溶液中的钝化膜破裂电位对 CI 浓度的关系。在 CI 浓度 较低时,钝化膜破裂电位 E_b 随 CI 浓度的增加迅速负移,且呈线性关系;当 CI 浓度较大时,钝 化膜破裂电位 E_b 随 CI 浓度的增加缓慢负移,也呈线性关系,两直线交于点 F (98 mg/L, 266 mV)。即当 CI 浓度大于 100 mg/L 时,钝化膜破裂电位较负,且变化不大,说明钝化膜已经遭 到破坏,增加 CI 的浓度,影响已经较小;当 CI 浓度小于 100 mg/L 时,随着 CI 浓度的减小, 破裂电位迅速正移,即钝化膜的保护性迅速增大。故可认为,承受 30% 拉应变的 304 不锈钢在 小于 100 mg/L 的 CI 溶液中,具有较好的耐应力腐蚀性能。这与导致 304 不锈钢发生应力腐蚀 破裂的临界 CI 浓度是吻合的。

关于阳极溶解起控制作用的应力腐蚀破裂机理已进行了广泛的研究,但存在争议。许多人提出了腐蚀过程促进局部塑性变形从而导致材料的应力腐蚀破裂^[15-18]。本文得出的导致钝化膜破裂电位突变的 Cl⁻ 浓度与发生应力腐蚀破裂的临界 Cl⁻ 浓度的一致性说明钝化膜的破裂在 304 不锈钢的应力腐蚀中起到了很重要的作用。膜破裂后,局部的阳极溶解会形成点蚀等薄弱结构^[19]。应力腐蚀在薄弱区形核、扩展。

4结论

(1) 304 不锈钢在 60℃中性溶液中发生应力腐蚀的临界 Cl⁻浓度约为 90 mg/L。

(2) 采用恒应变原位电化学测试法能较快地测出导致膜破裂电位的突变 Cl 浓度,由此可以 初步判断 304 不锈钢发生应力腐蚀破裂的可能性。





参考文献

[1] Osama M Alyousif, Rokuro Nishimura. The stress corrosion cracking behavior of austenitic stainless steels in boiling magnesium chloride solutions[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 3040-3051.

[2] Katsumi Yamamoto, Keizo Hosoya. Corrosivity of Br - and C1 - on duplex stainless steel[J]. Materials Science and Engineering, 1995, 198: 239-243.

[3] 苟晓东, 黄种买, 虞启义, 等, 城市二级污水回用作电厂循环冷却水铜管腐蚀研究[J], 化工进展, 2004, 23 (3): 304-306.

[4] Masayuki Kamaya, Takumi Haruna. Influence of local stress on initiation behavior of stress corrosion cracking for sensitized 304 stainless steel[J]. Corrosion Science, 2007, 49(8): 3303-3324.

[5] Osama M Alyousif, Rokuro Nishimura. The effect of test temperature on SCC behavior of austenitic stainless steels in boiling saturatec magnesium chloride solution[J]. Corrosion Science, 2006, 48(12): 4283-4293.

[6] Monika Gomez-Duran, Digby D. Macdonald Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in thiosulphate solution (II). Dynamics of fracture[J]. Corrosion Science, 2006, 48(7): 1608-1622.

[7] Rokuro Nishimura. Characterization and perspective of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels (type 304 and type 316) in acid solutions using constant load method[J]. Corrosion Science, 2007, 49(1): 81-91.

[8] Rokuro Nishimura, Yasuak Maeda. Stress corrosion cracking of type 304 austenitic stainless steel in sulphuric acid solution including sodium chloride and chromate[J].
Corrosion Science, 2004, 46(2): 343-360.

[9] Rokuro Nishimura. The effect of chloride ions on stress corrosior cracking of type 304 and type 316 austenitic stainless steels in sulfuric acid solution[J]. Corrosion Science, 1993, 34(11): 1859-1868.





[10] Cansever N, Çakir A F, Ürgen M. New accelerated test for studying the susceptibility of stainless steels to chloride stress corrosion cracking under salt crust[J].Corrosion Science, 1996, 38(11): 2043-2048.

[11] Martínez L, Malki B, Berthomé G, et al. Ar-implantation on AISI 304 stainless steel against pit initiation processes[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 16711678.

[12] Alonso C, Castellote M, Andrade C. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 3469-3481.

[13] 潘川,李正邦,田志凌,等,不锈钢焊缝金属的清脆 [J],金属学报,2001,37 (9): 985-990。

[14] Haruna T, Shibata T, Toyota R. Initiation and propagation of stress corrosion cracks for type 304 stainless steel in chloride solution containing thiosulfate[J]. Corrosion Science, 1997, 39(10/11): 1935-1947.

[15] Qiao L J. Hydrogen-induced cracking and stress corrosion cracking of austenitic stainless steel under mode III loading[J]. Corrosion, 1987, 43(8): 479-587.

[16] Chu W Y, Wang H L. Mechanism of HIC and SCC in austenitic stainless steel[J]. Corrosion, 1984, 40: 487-495.

[17] Magnin T, Chieragatti, Oltra R. Mechanism of brittle fracture ir a ductile 316 alloy during stress corrosion[J]. Acta Metall. Master, 1990, 38(7): 1313.

[18] Kaufman M J, Fink J I. Evidence for localized ductile fracture in brittle transgranular SCC of ductile FCC alloy[J]. Acta Metall. Master., 1995, 36(2): 213.

[19] Toshio Shibata. Passivity breakdown and stress corrosion cracking of stainless steel[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 20-30.

