

氢对奥氏体不锈钢在酸性氯离子溶液中 SCC 作用初探

黄彦良** 曹楚南*** 林海潮*** 侯保荣**

(中国科学院海洋研究所)**

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 腐蚀与防护国家重点实验室)***

关于奥氏体不锈钢在氯化物溶液中的应力腐蚀开裂(SCC), 有人认为受阳极溶解控制, 有人认为受氢脆控制。Jani 等(1991)通过透射电子显微技术研究了奥氏体不锈钢在沸腾 MgCl_2 溶液中的 SCC, 结果表明, 氢能进入金属诱发马氏体相变, 使不锈钢发生脆性断裂, 提出了奥氏体不锈钢 SCC 的氢脆机理。乔利杰等(1987, 1988)对 304, 321, 310 不锈钢在沸腾 MgCl_2 溶液中的 SCC 的研究表明, 在 SCC 过程中氢确实能进入金属, 但其浓度不足以引发氢脆, 发生 SCC 的门槛应力强度因子 K_{ISCC} 低于发生氢脆时的应力强度因子 K_{IHC} , 虽然氢在 SCC 过程中不起控制作用, 但却能加速不锈钢的阳极溶解过程, 应力和氢对不锈钢的阳极溶解过程存在协同效应。奥氏体不锈钢在酸性氯离子溶液中发生 SCC 时, 氢的产生是必然的, 因而有必要研究氢在 SCC 过程中所起的作用。同时我们注意到 Jani 等(1991)所做的研究是在断裂后的试样断口上进行的, 他们得出的实验结果是否能反映裂尖的情况, 马氏体相变是否是在裂尖前沿首先发生等问题, 我们认为是值得进一步深入探讨的。只有对裂尖和已经形成的裂纹表面同时进行观察研究, 才能反映真实的 SCC 过程。本文通过氢对不锈钢阳极溶解的影响, 透射电镜观察, X 射线衍射等实验初步探讨了氢对奥氏体不锈钢于酸性氯离子溶液中 SCC 的作用, 以便为应力腐蚀开裂机理研究提供证据。

一、材料与 方法

电化学试样为固溶处理的 AISI 321 不锈钢短圆柱。直径 1cm, 长 1cm, 用环氧树脂封装, 工作面为端面, 用金相砂纸逐级打磨至 800 号, 丙酮清洗, 干燥备用。首先在 PAR 332 电化学分析测试系统上测出 321 不锈钢在用分析纯试剂配制的 0.5mol/L HCl + 0.5mol/L NaCl 溶液中 55℃ 时的极化曲线, 然后用同一试样经打磨后, 在 0.1mol/L H_2SO_4 溶液中在室温条件下, 以 50mA/cm² 的电流阴极充氢 48h, 取出试样, 在 800 号砂

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3059 号。

国家自然科学基金项目, 59171055 号, 同时得到腐蚀与防护国家重点实验室和中国科学院院长基金资助。

收稿日期: 1997 年 1 月 4 日。

纸上轻轻打磨几下,使试样表面状态和未充氢的试样表面状态一致,然后在 0.5mol/L HCl+0.5mol/L NaCl 溶液中在 55℃ 的条件下测出极化曲线,对充氢前后的电化学行为进行对比研究。

为研究裂尖前沿金属由氢而引起的相变的可能性,利用透射电子显微技术研究了裂尖前金属的相变,同时用 X 射线衍射方法对 SCC 断口上的相变进行了研究。透射电镜所用试样的制备,首先是将圆棒试样在 0.5mol/L HCl+0.5mol/L NaCl 中用慢拉伸方法拉伸至断裂,试样表面即有许多裂纹,然后将圆棒试样用 Mo 丝电火花切割方法沿纵剖面截取 0.1mm 左右的薄片,用砂纸轻轻打磨至 30 μ m 后进行离子减薄,一直减薄到电子束可以透明的程度。

二、结果及讨论

1. 氢对奥氏体不锈钢在酸性氯化钠溶液中阳极溶解的影响

图 1 为 321 不锈钢在 55℃ 的 0.5mol/L HCl+0.5mol/L NaCl 溶液中充氢前后的极化曲线。充氢后的极化曲线明显右移,表明氢促进了不锈钢的溶解过程。这一结果和乔利杰等(1988)的结果一致。由于受到渗氢层厚度的限制,随着电位升高,渗氢层溶解,阳极极化曲线逐渐向未充氢的极化曲线靠近并重合。

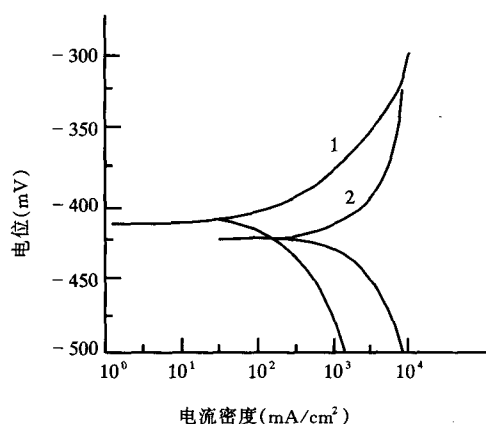


图 1 321 不锈钢在 0.5mol/L HCl+0.5mol/L NaCl 溶液中充氢前后的极化曲线(实验温度 55℃)
1. 充氢前;2. 充氢后

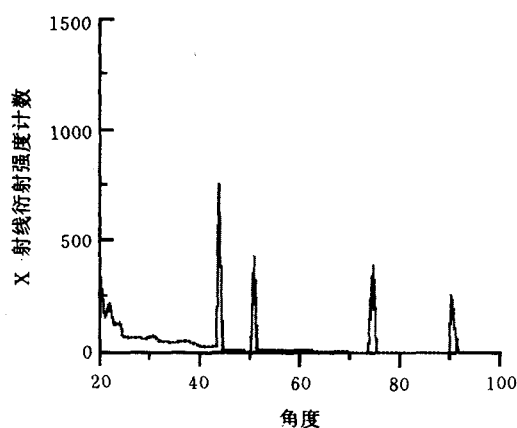


图 2 断口表面 X 射线衍射结果

2. 氢致相变在奥氏体不锈钢 SCC 中的作用

研究表明,氢能够诱发奥氏体不锈钢的相变(Qiao *et al.*, 1987,1988)。图版 I:1,2 是未经 SCC 实验的 321 不锈钢制的金属薄膜的衍射花样和组织的明场像,图 2 是 SCC 断口的 X 射线衍射结果,图中显示 X 射线衍射没有发现有马氏体的存在,说明 SCC 过程中即使有相变发生,但马氏体的量很少,达不到 X 射线衍射可以检测到的最低含量。图版 I:3,4 是 321 不锈钢 SCC 裂尖附近的电子衍射花样和明场像,衍射花样为衍射环,说明在选区

衍射的范围内,它是由多晶体组成,计算表明,多晶体为体心立方结构的 α' 马氏体。从图版 I:4 可以看到,裂尖并没有马氏体,马氏体在离开裂尖一定距离处才出现。因此,奥氏体不锈钢 SCC 裂纹的发展和断口解理花样的形成是由于马氏体的脆性断裂造成的可能性不大。

图版 I:4 的实验结果似可用如下的简单模型来解释(如图 3 所示),当电化学反应进行时,裂尖由于强烈的应力集中而成为阳极,裂纹侧壁为阴极。因此,阴极区产生的氢通过扩散进入金属内,诱发马氏体相变。虽然氢可通过扩散在裂尖富集,但扩散需要一定的时间,所以氢导致马氏体相变易在阴极区出现。

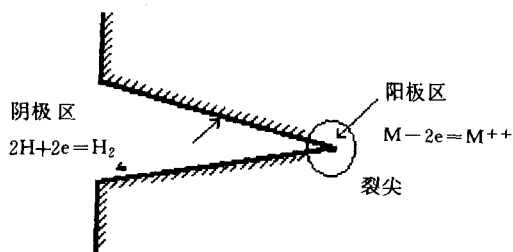


图 3 应力腐蚀裂纹侧壁氢致马氏体相变的简单模型

三、结 论

1. 氢能使极化曲线右移,促进奥氏体不锈钢在酸性氯化钠溶液中的阳极溶解。
2. 阴极反应产生的氢可通过扩散进入金属内诱发马氏体相变,但氢致马氏体在离开裂尖一定距离以后出现,SCC 裂纹的扩展是由于氢致马氏体的脆性断裂引起的可能性不大。

参 考 文 献

- 乔利杰、褚武扬、肖纪美,1987,氢在奥氏体不锈钢应力腐蚀中的作用,金属学报,23:A228。
- 乔利杰、褚武扬、肖纪美等,1988,氢对 304 不锈钢阳极行为的影响,中国腐蚀与防护学报,8:148。
- L. J. Qiao, W. Y. Chu, C. M. Hsiao *et al.*, 1988, Stress corrosion cracking and hydrogen-induced cracking in austenitic stainless steel under mode II loading, *Corrosion*, 44: 50.
- S. Jani, Marek, M. Hochman R. F. *et al.*, 1991, A mechanistic study of transgranular stress corrosion cracking of type 304 stainless steel, *Metall. Trans. A*, 22A: 1453.

EFFECTS OF HYDROGEN ON THE SCC OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL IN ACIDIC CHLORIDE SOLUTION*

Huang Yanliang^{**}, Cao Chunan^{***}, Lin Haichao^{***}, Hou Baorong^{**}

*(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)***

(Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, State Key

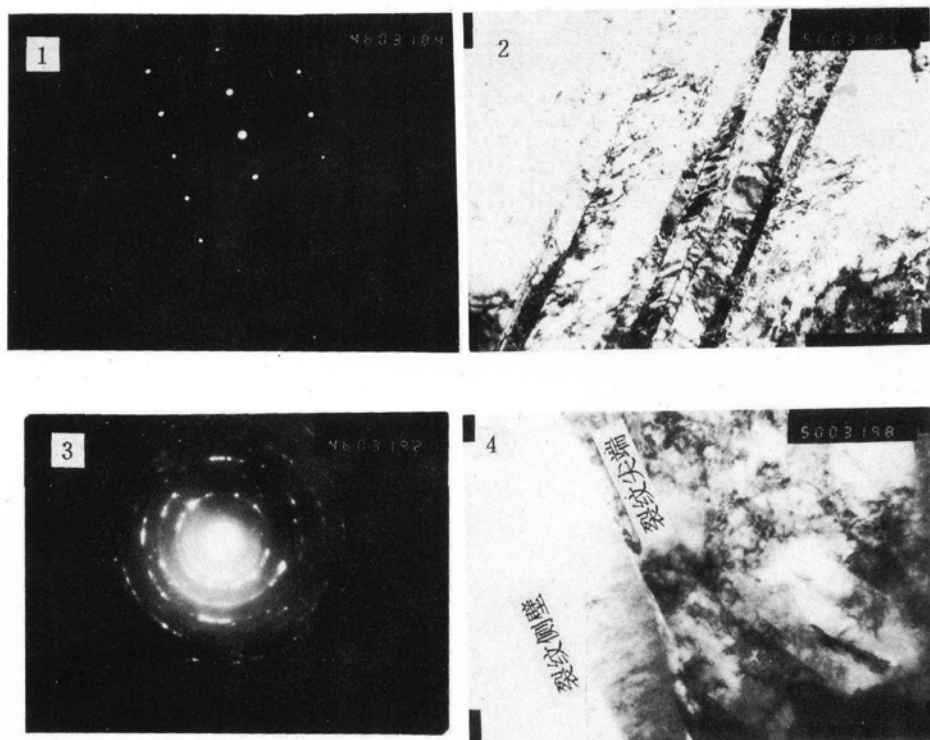
*Laboratory of Corrosion and Protection)****

ABSTRACT

The effects of hydrogen in SCC (Stress Corrosion Cracking) by electrochemical method, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction were studied. The results showed that hydrogen can diffuse into the metal and induces martensite phase transformation. However the martensite was not formed at the crack tip but on the side wall of the crack, so the possibility of crack propagation caused by martensite breakdown is low. Although hydrogen probably did not play the main role in the SCC of stainless steel, the anodic dissolution was increased by it.

* Contribution No. 3059 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.

黄彦良等:氢对奥氏体不锈钢在酸性氯离子溶液中 SCC 作用初探



1. 321 不锈钢的电子衍射花样; 2. 321 不锈钢的微观组织; 3. 裂尖附近的电子衍射花样; 4. 裂尖附近的微观组织