

阳极溶解对奥氏体不锈钢在酸性氯离子 溶液中力学行为的影响

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)***

奥氏体不锈钢在海洋大气环境下能够发生应力腐蚀开裂(SCC),并处于活性阳极溶解状态(曹楚南等,1992;Herbsleb *et al.*, 1989),在该环境下于不锈钢表面可以形成酸性氯化物水介质膜(Kain 1990; Gnanamoorthy, 1990)。Jones(1985)根据其阳极溶解加速金属变形和变形加速阳极溶解的研究结果,提出了应力腐蚀和腐蚀疲劳的统一机理,他认为裂尖的阳极溶解使裂尖前金属的开裂应力下降。曹楚南(1992)在此基础上更为广泛地探讨了电化学过程与金属材料的力学行为间的交互作用及其与 SCC 之间的关系^①,他认为裂尖前面有一塑性变形区,裂尖表面上的高阳极溶解电流密度除可使金属被溶解掉以外,还起着使裂尖前金属表层区的变形硬化缓解的作用。这种作用导致裂尖前金属表层开裂所需要的应力(开裂应力)降低,当开裂应力低于变形硬化层中存在的应力时,这一层就会开裂,裂尖向前跃进而形成新的裂尖表面,裂尖前金属的应力也部分消除。然后在拉应力的作用下,新的裂尖前金属区域发生新的塑性变形,形成新的变形硬化层,并重复上述过程。虽然上述具体过程有待证实,但阳极溶解在 SCC 过程中的重要作用是肯定的。研究阳极溶解对奥氏体不锈钢力学行为的影响将为阳极溶解型 SCC 机理研究提供有力证据。

一、材料与方 法

1. 材料及试样

以 AISI 321 不锈钢为实验材料,试样为直径 1mm 的不锈钢丝。试样于盐浴炉中 1050℃保温 30min,取出水淬,然后于 5%HF + 20%HNO₃ 溶液中在室温条件下浸泡 5min,去除氧化皮,用蒸馏水和丙酮清洗,干燥备用。

2. 溶液和实验条件

实验溶液为 0.5mol/L HCl + 0.5mol/L NaCl,实验温度为 55℃,实验溶液用分析纯

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3058 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。

① 曹楚南,1988,电化学过程对金属材料力学行为的影响,新材料研究——第二届中国材料研讨会,武汉,238—244(内部资料)。

的浓盐酸和氯化钠以及蒸馏水配制。

3. 仪器、装置和设备

实验在恒载荷装置上进行。将电解池放在恒温箱中,温度控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。试样加载装置为自制杠杆式恒载荷拉伸机,微变形传感器传出的信号经放大器与X-Y记录仪相连来记录试样的变形。不同阳极电流密度下的拉伸曲线测试在一国产拉伸试验机上进行。

4. 实验过程

将试样在试验机上装好、加载,稳定一段时间后,开始记录试样的变形,再经过一段时间,对试样施加阳极电流,记录阳极溶解对变形的影响,然后切断电流,继续观察试样的变形。将不锈钢钢丝夹持在拉伸试验机上,以 $1 \times 10^{-2}/\text{s}$ 的应变速率拉伸,记录应力-应变曲线,并求出屈服强度。

二、实验结果

1. 阳极溶解电流对 321 不锈钢蠕变的影响

直径为 1mm 的 321 不锈钢丝在恒载荷拉伸机上以 210MPa 的载荷预拉伸 140min,直径基本不变。然后,通以 $14\text{mA}/\text{cm}^2$ 的阳极溶解电流,经过十几分钟后,变形速度加快。过一段时间后,断开电流,再经过十几分钟则变形速度可恢复到接近通过阳极电流前的水平。阳极溶解电流的通断对 321 不锈钢丝蠕变曲线的影响如图 1 所示。

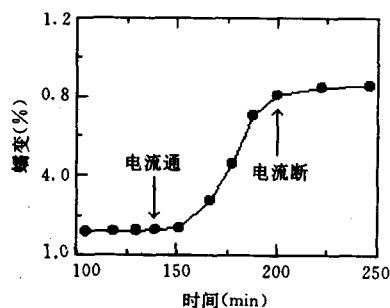


图 1 阳极溶解电流对 321 不锈钢蠕变的影响

通以 $14\text{mA}/\text{cm}^2$ 的阳极电流,在拉伸 50min 后试样直径为 0.96mm。由于拉伸伸长引起的截面积的减小可由下式计算

$$l_1 \cdot \pi r_1^2 = (l_1 + \Delta l) \cdot \pi r_2^2$$

$$\frac{r_2^2}{r_1^2} = \frac{l_1}{l_1 + \Delta l} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta l}{l_1}} \quad (1)$$

式中 l_1 为试样原长, Δl 为试样的变形量, r_1 为试样原来的半径, r_2 为变形后的半径。经 50min 后断开电流试样的应变由刚开始通阳极电流时的 0.1%, 增加到 0.7%,

将这一数据代入(1)式,可得由于伸长而引起的减小直径为 0.006mm。

由于阳极溶解引起的截面减小可按下列步骤计算,因为阳极溶解引起试样尺寸的变化相对于试样直径较小,根据当量定律可写出下式

$$\Delta r \cdot 2\pi r_1 = \frac{N \cdot i \cdot s \cdot t}{1000nFd} = \frac{N \cdot i \cdot 2\pi r_1 \cdot t}{1000nFd}$$

整理得

$$\Delta r = \frac{N \cdot i \cdot t}{1000nFd} \quad (2)$$

式中 i 为极化电流密度, N 为摩尔量, d 为密度, n 为得失电子数, F 为法拉第常数, t 为时间。 n 以 2 计, N 以 56(铁的摩尔量)计, d 为 $7.8\text{g}/\text{cm}^3$, 计算可得 $\Delta r = 0.016\text{mm}$, 即直径减

小 0.032mm。由此而引起的应力变化将由开始的 210MPa 增加到 228MPa。实验表明,真应力变化 18MPa 不能引起试样蠕变速率如此显著的变化。事实上计算所得的应力的增加是阳极电流断开时的增加量,在电流未断开之前,应力的增加还要小,应力的变化是逐渐增加的。从断开阳极电流后试样的蠕变速率又基本上恢复到接近极化前的水平也说明蠕变速率的变化不是由于试样直径的减小引起的。

表 1 是不同阳极电流密度时 321 不锈钢丝状试样的蠕变速率,从表中可以看出,阳极溶解显著增加了不锈钢丝的蠕变速率。

表 1 321 不锈钢丝在不同阳极电流密度时的蠕变速率

蠕变速率(10^{-6} 1/s)	0.06	0.8	0.9	1.3	2.2	2.7
电流密度(mA/cm ²)	0	3.39	4.41	6.70	10.40	13.6

2. 阳极溶解电流对 321 不锈钢应力-应变曲线的影响

图 2 为 321 不锈钢丝在 22.7mA/cm² 的阳极溶解电流下拉伸中途断开电流时的拉伸曲线。电流断开以后的拉伸曲线接近未加阳极电流时的拉伸曲线,这一结果和图 1 的结果

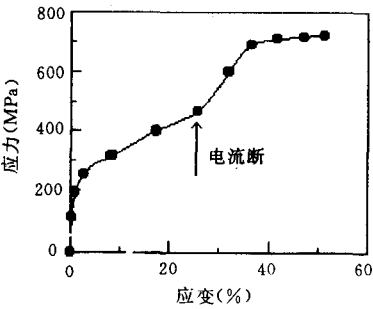


图 2 阳极电流的通断对应力-应变曲线的影响

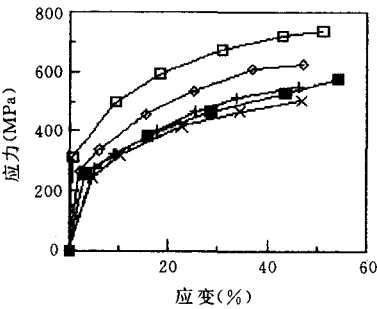


图 3 外加阳极电流对应力-应变曲线的影响

一致,说明应力-应变水平的降低并不是由阳极溶解使试样截面减小而引起的。图 3 为 321 不锈钢丝在空气中、试验溶液中及不同阳极溶解电流时以 1×10^{-2} /s 的应变速率拉伸得到的应力-应变曲线。阳极溶解电流使应力-应变曲线的高度下降。321 不锈钢在试验溶液中 55℃ 时的腐蚀电流密度为 0.47mA/cm²,因此在空白液中相当于加了 0.47mA/cm² 的阳极溶解电流。由图 3 可获得不同阳极电流下的屈服强度 σ_s (取残余变形量 0.2%) (表 2)。阳极溶解使屈服强度下降。

表 2 不同阳极电流密度下的屈服强度

阳极电流密度(mA/cm ²)	0(空气)	0.47	9.10	22.70	68.24	113.70
屈服强度(MPa)	276	230	200	175	152	150

三、讨 论

Kramer(1963,1964)认为,对于具有表面硬化层的金属,作用在位错上的有效应力 τ^* 可表示为

$$\tau^* = \tau_a - \tau_i - \tau_s \quad (3)$$

式中 τ_a 为外加切变应力, τ_i 为试样内部障碍阻止位错运动的应力, τ_s 为试样表面硬化层阻碍位错运动的应力。

金属晶体的塑性形变是晶体中位错运动的结果。部分位错运动能可以由晶体中局部热起伏的能量来提供,即变形的热激活机制。

热激活塑性变形可以由 Arrhenius 方程来描述:

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_c - \delta_E}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_c - V^* \tau^*}{kT}\right) \quad (4)$$

式中 $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, E_T 为 T 温度下的表观激活能, E_c 为在 T_c 温度(变形可完全由热激活完成的温度)下的激活能,与材料的固有特性有关; δ_E 为作用在位错上的有效作用力引起的变形所需激活能的减少; V^* 为激活体积, A 为频率因子, k 为 Boltzman 常数, T 为绝对温度。

由式(3)可知,在恒定外力作用下,随着阳极溶解电流密度的增加将引起 τ_s 的减小,作用在位错上的有效作用力将增加。由(4)式可知, δ_E 增加, E_T 将减小。

当 V^* 不变时,可写出下式

$$\left. \begin{aligned} -(\delta_{Ei} - \delta_{E0}) &= (E_c - \delta_{Ei}) - (E_c - \delta_{E0}) \\ &= E_{Ti} - E_{T0} \\ &= \delta_{ET} \\ &= -V^*(\tau_i^* - \tau_0^*) \\ &= V^*(\tau_{si} - \tau_{s0}) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中角标 i 代表通以阳极电流时的参量,0代表未通电流时的参量,式中符号意义已在前面说明。

设 ϵ_0 为未加阳极电流时的应变速率,根据式(4)和式(5)有

$$\left. \begin{aligned} \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} &= \exp\left(-\frac{\delta_{Ei} - \delta_{E0}}{kT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\delta_{ET}}{kT}\right) \\ &= \exp\left[\frac{V^*(\tau_i^* - \tau_0^*)}{kT}\right] \\ &= \exp\left[-\frac{V^*(\tau_{si} - \tau_{s0})}{kT}\right] \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

式中符号意义已在前面说明。

假定施加阳极电流引起的激活能的变化等于体系自由焓的减少,即

$$\delta_{ET} = \Delta G = -nFE \quad (7)$$

式中 ΔG 为自由焓的减少; n 为反应转移的电子数; F 为 Faraday 常数; E 为电极电位。

阳极反应电流密度 I_a 可表示为

$$I_a = n_a F \kappa_a \cdot \exp\left(\frac{E}{\beta_a}\right) \quad (8)$$

β_a 为阳极反应 Tafel 斜率, n_a, κ_a 为常数。将式(7), (8)代入式(6)整理可得

$$\ln \dot{\epsilon} = \frac{nF\beta_a \ln \dot{\epsilon}_0}{kT} \ln I_a - \frac{nF\beta_a \ln \dot{\epsilon}_0}{kT} \ln n_a F \kappa_a \quad (9)$$

$$\text{令 } \frac{nF\beta_a \ln \dot{\epsilon}_0}{kT} = A, \quad -\frac{nF\beta_a \ln \dot{\epsilon}_0 \ln n_a F \kappa_a}{kT} = B$$

$$\text{则: } \ln \dot{\epsilon} = A \ln I_a + B \quad (10)$$

式中 A, B 为导出的常数, 其余符号意义同前文。

式 10 说明 $\ln \dot{\epsilon}$ 与 $\ln I_a$ 为直线关系, 图 4 为根据表 1 绘制的 $\ln \dot{\epsilon} - \ln I_a$ 关系图, 可见该图与实验结果符合得很好。

根据式(6)还可得到如下二式

$$\tau_i^* = \tau_0^* + \frac{kT}{V^*} \ln \left[\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right] \quad (11)$$

$$\tau_{si} = \tau_{s0} - \frac{kT}{V^*} \ln \left[\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right] \quad (12)$$

将式(9)代入式(11), (12)可得

$$\tau_i^* = \frac{nF\beta_a}{V^*} \ln I_a + \tau_0^* - \frac{nF\beta_a \ln n_a F \kappa_a}{V^*} \quad (13)$$

$$\tau_{si} = \frac{nF\beta_a}{V^*} \ln I_a + \tau_{s0} + \frac{nF\beta_a \ln n_a F \kappa_a}{V^*} \quad (14)$$

即 τ_i^* 随着阳极溶解电流的增加而增加, τ_{si} 随着阳极溶解电流的增加而减小。

假设材料的屈服应力 σ_s 与 τ_i^* 成反比, 即

$$\sigma_s = \frac{m}{\tau_i^*} \quad (15)$$

式中 m 为比例系数。

式(15)又可写成

$$\frac{1}{\sigma_s} = \frac{\tau_i^*}{m} \quad (16)$$

将式(13)代入式(16)可得

$$\frac{1}{\sigma_s} = \frac{nF\beta_a}{V^* m} \ln I_a + \frac{\tau_0^*}{m} - \frac{nF\beta_a \ln n_a F \kappa_a}{V^* m} \quad (17)$$

将表 2 的不同阳极溶解电流密度下的屈服强度 σ_s (取残余变形量 0.2%) 绘制成 $\frac{1}{\sigma_s} - \ln I_a$ 的关系图(图 5), 从图 5 可见, 它们的关系为一直

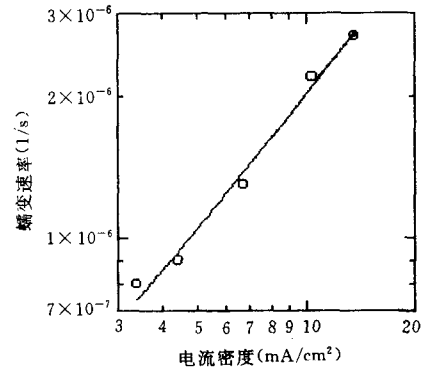


图 4 $\ln \dot{\epsilon} - \ln I_a$ 关系图

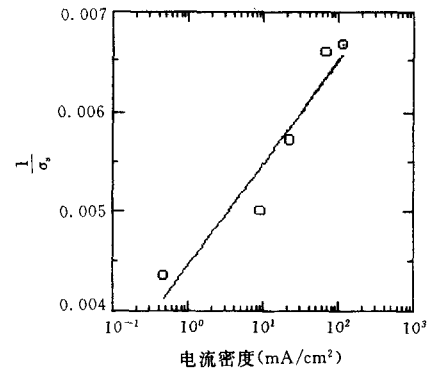


图 5 $\frac{1}{\sigma_s}$ 和 $\ln I_a$ 的线性关系

线,说明以上的有关推导和假设是正确的。经数学处理可得

$$\frac{1}{\sigma_s} = 4.42 \times 10^{-4} \ln(I_a) + 4.46 \times 10^{-3} \quad (18)$$

阳极溶解使奥氏体不锈钢的蠕变速率增加,屈服强度下降,这些结果用形变的热激活理论给予了令人满意的解释。

参 考 文 献

- 曹楚南、杨乾刚、吕明、林海潮,1992,321 不锈钢在酸性氯离子溶液中 SCC 缓蚀剂研究,中国腐蚀与防护学报,12:109.
- Gnanamoorthy, J. B., 1990, Stress Corrosion Cracking of Unsensitized Stainless Steels in Ambient-Temperature Coastal Atmosphere, *Material Performance*, 29: 63.
- Herbsleb, G. and Theiler F., 1989, Stress Corrosion Cracking of Austenitic Chromium-Nickel Stainless Steels at Ambient Temperature, *Werkstoffe und Korrosion*, 40: 467.
- Jones, D A., 1985, A Unified Mechanism of Stress Corrosion and Corrosion Fatigue Cracking, *Metall. Trans. A.*, 16A: 1133.
- Kain, R. M., 1990, Marine Atmospheric Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels, *Material Performance*, 29: 60.
- Kramer, I. R., 1963, The Effects of Surface Removal on the Plastic Flow Characteristics of Metals, Part I: Size Effects, Gold, Zinc and Polycrystalline Aluminum, *Trans. Metall. Soc.*, 227: 1003.
- Kramer, I. R., 1964, Effect of the Surface on the Activation Energy and Activated Volume for Plastic Deformation of FCC Metals, *Trans. Metall. Soc.*, 230: 991.

THE EFFECTS OF ANODIC DISSOLUTION ON MECHANICAL BEHAVIOUR 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

This study on the effects of anodic dissolution on the mechanical behaviour of austenitic stainless steel in acidic chloride solution showed that anodic dissolution increased the creep rate and decreased the yield strength. Analysis by thermal activation theory of deformation showed that the logarithm of creep rate and the reciprocal of yield strength both have linear relationship with the logarithm of anodic current. This finding agrees with the experimental results.

* Contribution No. 3058 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.