

文章编号:1006-3471(2003)03-0292-07

Fe-Cr-Ni 合金碱性 SCC 的电化学预测方法

黄春波*, 吕战鹏, 杨 武

(上海材料研究所, 上海 200437)

摘要: 应用动电位扫描研究了 Fe-Cr-Ni 合金(800 M) C 形环在含硫代硫酸钠杂质的热浓碱溶液中的应力腐蚀破裂(SCC)行为. 测量了 800 M 合金试片与 C 形环试样恒电位极化时的稳态溶解电流 i_{st} , 据此绘制了简化模拟“稳态”恒电位极化曲线, 并将该极化曲线的 i_{st} 与低电位下的稳态钝化电流 i_p 之比($R_{PD} = i_{st}/i_p$)定义为极化溶解敏感指数. 发现 800M 合金 C 形环发生碱性 SCC 的电位区($E = -30 \sim -40$ mV)处于慢扫阳极极化曲线的钝化区, 并对应于快扫极化曲线的钝化-过钝化溶解转变区; 在该敏感电位区, 试片与 C 形环试样的 i_{st} 位于简化的模拟稳态恒电位极化曲线的过钝化区, 试片与 C 形环试样两者的极化溶解敏感指数值很接近(分别为 $2.55 \sim 7.03$ 和 $2.52 \sim 6.00$). 综合稳态溶解电流密度、极化溶解敏感指数等有关信息, 提出了一种碱性 SCC 的电化学预测方法.

关键词: Fe-Cr-Ni 合金(800M); 稳态溶解电流密度; 极化溶解敏感指数; 碱性 SCC; 电化学预测

中图分类号: O 646

文献标识码: A

材料的应力腐蚀破裂(SCC)与材料特性、应力水平以及环境条件有关, 遭受应力的材料在特定介质中的电化学行为对其开裂行为有重要影响. 一般认为, 在金属产生活化—钝化(或钝化—过钝化溶解)转变的介质条件下容易发生 SCC^[1]. Parkins 等^[2,3]曾采用动电位快、慢扫描阳极极化的方法确定材料(主要是碳钢或低合金钢)的 SCC 敏感电位区. Fang Z 和 Staehle 等^[4]根据快、慢扫描极化曲线测试结果提出了应力腐蚀敏感指数 P_{SCC} , 预测不同价态硫化物对 Fe-Cr-Ni 合金在水溶液中的应力腐蚀行为的影响.

本研究组^[5]对 800 合金的碱性 SCC 研究表明, 在所选择的实验条件下, P_{SCC} 值与 800 合金的碱性 SCC 行为并无明显对应关系. 对此, 本文采用与 800 合金类似的 800 M (25Cr35Ni40Fe) 合金作进一步深入研究.

1 实验方法

实验用 800 M 合金化学成分(wt %)为: C 0.019, Mn 1.010, Si 0.540, P 0.004, S 0.002, Cu 0.014, Ti 0.450, Al 0.320, Cr 25.070, Ni 35.320, Fe(基)37.250. 室温力学性能 $\sigma_{0.2} = 345$ MPa, $\sigma_b = 670$ MPa, $\delta = 43\%$.

收稿日期: 2002-12-07

*通讯联系人, TEL: (86-21) 65556775-285, E-mail: huangcb@eastday.com

国家重点基础研究专项(G19990650), 科技部科研院所社会公益专项, 上海市青年科技启明星项目(00QE14021)资助

800M 合金试片试样(表面积 3.46 cm^2)为圆弧状,从管材上截取(管径 15 mm ,壁厚 1.5 mm)。C 形环(表面积 10.95 cm^2)按 GB/T 15970.5—1998 应力腐蚀实验标准由 800M 合金管加工制成。加载时螺母、螺栓与 C 形环之间用聚四氟乙烯绝缘。压缩变形量为 $D = 0.7 \text{ mm}$,所加的应为 > 0.2 ,C 形环处于塑性变形状态。

极化测试方法参见文献[6],辅助电极为 Pt 片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),双盐桥连接至电解池。实验介质为均匀沸腾的 $50\% \text{NaOH} + 0.3\% \text{SiO}_2 + 0.3\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,温度 $T = 146 \pm 2$ 。采用 ZF10 数据采集器同时记录电位与电流随时间的变化,数据转化和图形处理在计算机上完成。试样于实验前先用金相砂纸除去表面氧化膜,再将表面磨至金相砂纸 W05 #,然后在丙酮溶液中超声波清洗,再放入试验介质。

阳极极化曲线测定:试样在沸腾介质中稳定 30 min 后,进行动电位扫描极化,快扫速率为 1200 mV/min ,慢扫为 20 mV/min 。起扫电位从该合金试片的开路电位开始,在不同给定的电位下,加载后的 C 形环于沸腾浓碱溶液中恒电位极化,C 形环经浸泡 96 h 后取出,用扫描电镜(SEM)观察试样圆环外表面及端面的腐蚀形貌和裂纹形态。

由 800M 合金试片和 C 形环恒电位极化的电流随时间的变化关系,得出试片和 C 形环的稳定溶解电流密度 i_{st} ,并根据 i_{st} 随电位的变化模拟 800 M 合金试片在接近于“稳态”时的简化恒电位极化曲线。

2 实验结果

2.1 800M 合金 SCC 实验

表 1 列出 800M 合金 C 形环试样在沸腾的 $50\% \text{NaOH} + 0.3\% \text{SiO}_2 + 0.3\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液

表 1 800 M 合金 C 形环在沸腾的碱溶液($50\% \text{NaOH} + 0.3\% \text{SiO}_2 + 0.3\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)中恒电位极化实验结果

Tab. 1 Results of C-ring specimens in boiling caustic solution of $50\% \text{NaOH} + 0.3\% \text{SiO}_2 + 0.3\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

No.	Potential E/mV	Test duration t/h	Max depth of crack in ecd section a/mm	The steady dissolution current density of C-ring $i_{\text{st}}^{\text{C}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Corrosion modes
1	- 690	96		0.27	GC
2	- 500	96		0.28	IGA
3	- 260	96		0.27	GC
4	- 180	96		0.29	GC
5	- 100	96		0.36	GC
6	- 40	96		0.55	IGA
7	- 30	96	0.38	0.68	IGSCC
8	- 20	96	0.45	0.74	IGSCC
9	0	96	0.28	0.82	IGSCC
10	20	96	0.92	1.09	IGSCC
11	30	96	0.59	1.45	IGSCC
12	40	96	0.47	1.62	IGSCC
13	60	96		1.82	GC
14	80	96		2.01	GC
15	100	96		2.36	GC

中于不同电位下恒电位极化 96 h 的实验结果如表可见,800 M 合金的 SCC 敏感性与电化学电位 E 以及 C 形环稳定溶解电流密度 i_{st}^C 密切相关。外加电位 $E = -100$ mV 时,800 M 合金的 $i_{st}^C = 0.36 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,其间变化不大,此时 800 M 合金仅在 -500 mV 处有轻微的 IGA,且无 SCC 出现。当 $E = -40$ mV 时, i_{st}^C 为 $0.55 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,800 M 合金发生 IGA。 $E > -40$ mV 时, i_{st}^C 随电位 E 的增加变化很大:至 $-30 \sim 40$ mV, i_{st}^C 为 $0.68 \sim 1.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,800 M 合金发生碱性 SCC; $E = 20$ mV 时,端面最大裂纹深度 0.92 mm ,SCC 敏感性最大。 $E = 60$ mV 时, $i_{st}^C = 1.82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,800 M 合金发生全面腐蚀。

2.2 阳极极化曲线

图 1 示出 800 M 合金在沸腾的 $50\% \text{NaOH} + 0.3\% \text{SiO}_2 + 0.3\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中于不同扫速下的阳极极化曲线。据图 1 并参照表 1 结果可得,800 M 合金发生 SCC 的敏感电位区间乃处在合金慢扫曲线的钝化区,并且对应于快扫极化曲线的钝化—过钝化转变区。

根据图 1 极化曲线(1 和 2)即可算出相应的 P_{SCC} 值, P_{SCC} 随电位的变化如图 2 所示。如图,在 -690 mV ($P_{SCC} = 1872$) 和 -500 mV ($P_{SCC} = 835$) 电位下均出现 P_{SCC} 峰值,但在 P_{SCC} 的峰电位下进行 C 形环试验并未发现明显的 SCC(表 1),可见采用 P_{SCC} 预测 800 M 合金的碱性 SCC 并不适用。

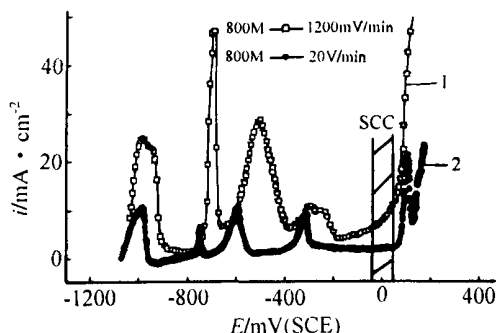


图 1 800 M 在沸腾碱溶液中的快、慢扫阳极极化曲线(图中两垂直线区为发生 SCC 的电位区域)

Fig. 1 Anodic polarization curves at fast and slow scan rates in boiling caustic solution. SCC occurred at potentials between the two vertical lines, also in Fig. 2, 4 and 5

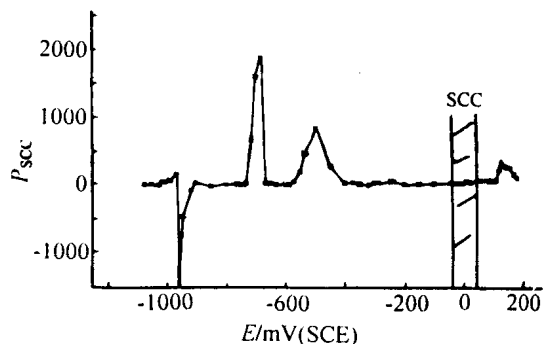


图 2 800 M 合金在沸腾碱溶液中应力腐蚀敏感指数 P_{SCC} 随电位 E 的变化

Fig. 2 The correlation between the stress corrosion susceptibility parameter P_{SCC} and potential in boiling caustic solution. $P_{SCC} = i_f^2 / i_s$, i_f and i_s were the current density at fast and slow scan rates respectively

2.3 800 M 合金恒电位极化电流衰减曲线

800 M 合金试片和 C 形环在沸腾的 $50\% \text{NaOH} + 0.3\% \text{SiO}_2 + 0.3\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中控制电位下(例如 $E = -40$ mV)恒电位极化的电流密度随时间变化如图 3 所示,如图可见,该合金试片与 C 形环两者的恒电位极化电流密度衰减曲线形状相似。虽然两者的初始电流密度都衰减很快,但经一段时间后即达到稳定溶解的电流密度 i_{st} 。尽管存在腐蚀电化学反应,表面膜

生成及温度波动变化等原因, i_{st} 也会有轻微的波动, 其变化值很小且基本保持稳定. 当极化 60 min 后, 极化电流基本稳定. 因而可认为在 $t = 60 \text{ min}$ 时的极化电流密度是 800 M 合金试样的稳定溶解电流密度. $E = -40 \text{ mV}$ 时, 该试片的稳定溶解电流密度 $i_{st}^M = 0.69 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, C 形环的稳定溶解电流密度 $i_{st}^C = 0.55 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

由于 C 形环承受应力, 浸泡时间长, 表面发生因电化学反应而生成厚的氧化膜(腐蚀产物)等原因, 在相同电位条件下, 虽其极化电流密度衰减曲线与 800 M 合金试片的形状相似, 但初始的最大极化电流和稳定溶解电流都比合金试片的小.

2.4 800 M 合金的模拟简化稳态恒电位极化曲线

图 4 示出 800 M 合金试片及 C 形环于不同电位下恒电位极化的稳定溶解电流密度 i_{st} 随电位 E 的变化. 如图可见, 在相同电位条件下, C 形环的稳定电流密度均小于该合金试片的, 即 $i_{st}^C < i_{st}^M$. 因为是恒电位极化, 可认为 i_{st} 随 E 的变化关系近似地代表了一种简化模拟稳态恒电位极化曲线. 又据图 4, 当 $E = -260 \text{ mV}$ 时, i_{st} 随电位的增加变化不大, 故该电位区当为模拟极化曲线的钝化区; $E > -260 \text{ mV}$ 时, i_{st} 随电位的增加变化很大, 则该电位区应为模拟极化曲线的过钝化区.

图 4 中, 不论是 800 M 合金试片或 C 形环的简化模拟极化曲线, 其 i_{st} 都随电位 E 的变化呈单调增加的趋势, 且在 SCC 敏感电位区间, 两者的稳定溶解电流(分别为 $1.02 \sim 2.81 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.68 \sim 1.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 均处于简化模拟极化曲线的过钝化区. $E = -500 \text{ mV}$ 时, i_{st} 很小且变化不大, 因而取其作为模拟极化曲线钝化区的维钝电流 i_p . 另将与发生碱性 SCC 电位区相对应的稳定溶解电流定义为 SCC 敏感电流密度 i_{sc} . 于是, 据图 4 可得, 800 M 合金试片(模拟极化曲线 1)的钝化区

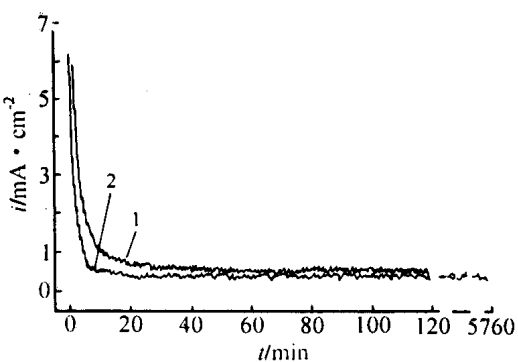


图 3 800 M 合金在沸腾碱溶液中恒电位极化的电流密度随时间的变化 ($E = -40 \text{ mV}$) 1) 试片试样 2) C 形环试样

Fig. 3 Variation of the current density with time for the alloy 800 M polarized potentiostatically at -40 mV in boiling caustic solution 1) the plate sample, 2) C-rings

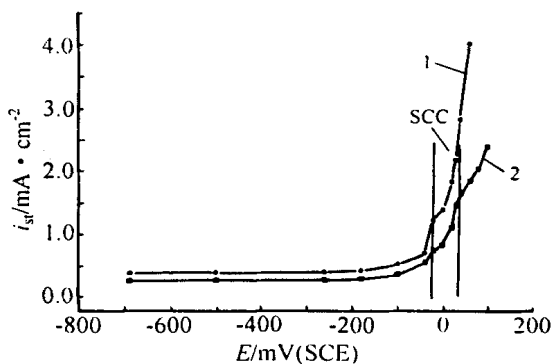


图 4 800 M 合金在沸腾碱溶液中恒电位极化的稳定溶解电流密度随电位变化

Fig. 4 Simplified steady potentiostatical polarization curves of alloy 800 M in boiling caustic solution. 1) the plate specimens, 2) C-rings

维钝电流密度 $i_p^M = 0.40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;而在发生 SCC 的敏感电位区内:其极小敏感电流 $i_{\text{sc}}^M (\text{min}) = 1.02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $E = -30 \text{ mV}$;极大敏感电流密度 $i_{\text{sc}}^M (\text{max}) = 2.81 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $E = 40 \text{ mV}$,且 $i_{\text{sc}}^M (\text{min}) / i_p^M = 2.55$, $i_{\text{sc}}^M (\text{max}) / i_p^M = 7.03$.

对 C 形环(模拟极化曲线 2)其钝化区维钝电流密度 $i_p^C = 0.27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;在发生 SCC 敏感电位区内:极小敏感电流密度 $i_{\text{sc}}^C (\text{min}) = 0.68 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $E = -30 \text{ mV}$;极大敏感电流密度 $i_{\text{sc}}^C (\text{max}) = 1.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $E = 40 \text{ mV}$,且 $i_{\text{sc}}^C (\text{min}) / i_p^C = 2.52$, $i_{\text{sc}}^C (\text{max}) / i_p^C = 6.00$.

以上表明,由电化学测试试片及 C 形环试样分别测得在发生 SCC 电位区对应的极小敏感电流密度和极大敏感电流密度与维钝电流密度的比值很接近.因而可通过分析 i_{st} / i_p 与电位 E 的对应关系进一步预测 800 M 合金发生碱性 SCC 开裂的电位区间.

3 讨 论

定义极化溶解敏感指数 $R_{\text{PD}} = i_{\text{st}} / i_p$,此处 i_{st} 表示任意电位 E 下的稳定溶解电流(对 C 形环包括全面腐蚀和应力腐蚀的电流密度); R_{PD} 反映了合金溶解的敏感程度.图 5 示出 800 M 合金试片及 C 形环的 R_{PD} 随电位 E 的变化.

如图,该合金试片及 C 形环的 R_{PD} 均随 E 的增加而单调增加. $E > 60 \text{ mV}$ 时,两者的 R_{PD} 在同一电位下差别很大.但如 $E \leq 60 \text{ mV}$ (这包括简化模拟极化曲线的钝化区及发生 SCC 的敏感电位区),则两者的 R_{PD} 在同一电位下差别很小,(图中曲线 1,2 几乎重合).图 5 给出,在发生碱性 SCC 的电位区内 $R_{\text{PD}}^M = 2.55 \sim 7.03$, $R_{\text{PD}}^C = 2.52 \sim 6.00$ 两者很接近.因而可根据这一极化溶解敏感指数 R_{PD} 来预测 C 形环发生碱性 SCC 的电位区间.

预测 800 M 合金发生碱性 SCC 的电位区的方法是:根据试片的 i_{st}^M 模拟稳态极化曲线计算,则在与极化溶解敏感指数 $R_{\text{PD}}^M = 2.50 \sim 7.00$ 相对应的电位区内,800 M 合金就可能发生 SCC.

800 M 合金实际发生碱性 SCC 电位区域及边界条件的确定可由 C 形环实验验证.尽管 C 形环测试实验太费时,但从试片的模拟稳态极化曲线和 R_{PD}^M 得出的 SCC 敏感电位区初步结论,再辅以 C 形环实验作最后确定,则是有意义的.

上述预测方法是根据 800 M 合金发生碱性 SCC 的规律总结的,该方法对不同 Fe-Cr-Ni 合金材料在不同溶液体系中的 SCC 预测是否有效还需作进一步深入研究.

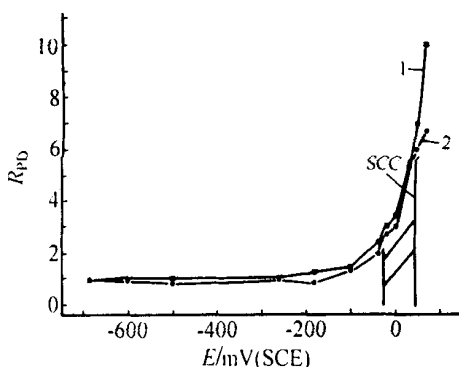


图 5 800 M 合金在沸腾碱溶液中恒电位极化的溶解敏感指数 R_{PD} 随电位 E 的变化

Fig. 5 Relations between the polarization dissolution susceptibility parameter R_{PD} of alloy 800 M and potential in boiling caustic solution. 1) the plate specimens, 2) C-rings

4 结 论

1) 800 M 合金 C 形环在沸腾的 50 % NaOH + 0.3 % SiO₂ + 0.3 % Na₂S₂O₃ 溶液中浸泡 96 h 后发生碱性 SCC 的敏感电位区间为 $E = -30 \sim 40$ mV, C 形环稳定溶解电流密度 $i_{st} = 0.68 \sim 1.62$ mA cm⁻²; 且当 $E = 20$ mV 时, SCC 敏感性最大。

2) 800 M 合金的碱性 SCC 敏感电位区位于慢扫曲线上钝化区并对应于快扫极化曲线上的钝化—过钝化溶解转变区; 该试片与 C 形环的稳定溶解电流密度 i_{st} 处在简化模拟稳态恒电位极化曲线的过钝化区内, 两者的极化溶解敏感指数 R_{PD} 值(分别为 2.55 ~ 7.03 和 2.52 ~ 6.00) 很接近。

3) 应用电化学方法预测 800 M 合金发生碱性 SCC 的电位区间: 可根据合金试片在简化模拟稳态恒电位极化曲线的过钝化区, 若极化溶解敏感指数值为 2.50 ~ 7.00 之间的, 其所对应的电位区域就可能发生碱性 SCC。还可通过 C 形环实验验证并确定发生碱性 SCC 电位边界条件。

An Electrochemical Prediction Method for Caustic SCC of Fe-Cr-Ni Alloy

HUANG Chun-bo, LU Zhan-peng, YANG Wu

(Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China)

Abstract: Stress corrosion cracking (SCC) of Fe-Cr-Ni alloy (alloy 800 M) in hot concentrated caustic solution was investigated by means of tests of C-rings under controlled potentials. The steady dissolution current densities (i_{st}) of the plate specimens and C-rings polarized potentiostatically were measured. The simplified steady potentiostatical curves were drawn on the basis of i_{st} . The ratio R_{PD} measured from i_{st} and steady passive current density i_p at low potentials ($R_{PD} = i_{st}/i_p$) was designed as a polarization dissolution susceptibility parameter. The parameter R_{PD} values of both plate and C-ring specimens were similar to SCC sensitive potentials of C-rings between -30 mV/SCE and 40 mV/SCE. An Electrochemical prediction method for caustic SCC was proposed based on the electrochemical characters synthesizing i_{st} and R_{PD} .

Key words: Fe-Cr-Ni alloy, Steady dissolution current, Polarization dissolution susceptibility parameter, Caustic stress corrosion cracking, Electrochemical prediction

References :

- [1] Yang Xi-zhen ,Yang Wu. Electrochemical Thermodynamics of Metallic Corrosion :Potential-pH Diagrams and Their Application [M].Beijing :Chemical Industry Press ,1991 (in Chinese) .
- [2] Parkins RN ,Holyrod NJ H. Stree corrosion cracking of 70/ 30 brass in acetate ,formate ,tartrate and hydroxide solutions [J]. Corrosion ,1982 ,38 :245.
- [3] Parkins RN. Mechanistic aspects of intergranular stress corrosion cracking of ferritic steels[J]. Corrosion , 1996 ,52 :363.
- [4] Fang Z, Staehle R W. Effects of the valence of sulfur on passivation of alloys 600 ,690 and 800 at 25 and 95 [J]. Corrosion ,1999 ,55(4) :355 ~ 379.
- [5] Yang Wu , Lu Z P , Huang D L , et al. Caustic stress corrosion cracking of nickel-rich , chromium-bearing alloys[J]. Corrosion Science ,2001 43 ,(5) :963 ~ 977.
- [6] Yang Wu , Kong D S , Zhao G Z , et al. Caustic stress corrosion cracking of alloy 800 , Part 1. the effect of applied potential[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion And Protection(in Chinese) , 1997 , 17(3) :181.