

# 18/8 型不锈钢在受力形变条件下 腐蚀电化学行为的研究<sup>①</sup>

林昌健\* 冯祖德 林福龄 王发扬 谭建光 王元辉

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 应用电化学稳态技术、电化学交流阻抗、微区电化学技术及扫描电镜等方法, 研究 18/8 型不锈钢在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  稀溶液中, 受外力形变条件下的腐蚀电化学行为. 结果表明: 力学因素可使表面腐蚀电化学活性增加; 表面微裂纹的发生、消失和再钝化的动态过程, 同时受电位和拉应力的影响; 点腐蚀可优先发生在应力集中位置, 点蚀的发展可能诱导不锈钢的应力腐蚀开裂.

**关键词** 不锈钢, 受力, 电化学行为, 应力腐蚀开裂

研究不锈钢环境腐蚀开裂机理已有大量的工作, 提出多种有关应力腐蚀开裂的模型, 但至今未有统一见解<sup>[1]</sup>. 在水溶液环境中不锈钢应力腐蚀开裂(SCC)的本质具有明显的电化学特征<sup>[2~5]</sup>. 电化学和力学是直接影响金属环境腐蚀开裂最为重要的环境因素. 迄今, 不锈钢在受外力作用下电化学行为的系统研究尚比较缺少, 特别是外力因素对不锈钢腐蚀电化学行为影响, 再钝化过程与不锈钢应力腐蚀开裂的相互关系, 以及应力腐蚀开裂的敏感诱发位置等, 极需获得更多的实验证据.

本文试图应用多种电化学方法, 研究 18/8 不锈钢在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  稀溶液中, 受力作用下的腐蚀电化学行为, 进一步考察外力作用对不锈钢阳极活性溶解过程及局部腐蚀敏感性的影响; 探讨力学因素促进腐蚀电化学过程的本质, 跟踪观测不锈钢环境腐蚀开裂发生、发展阶段的动态行为及再钝化过程. 研究外力作用下点蚀发生的敏感位置及诱导应力腐蚀开裂的可能性. 以期对不锈钢在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  稀溶液中应力腐蚀开裂机理有进一步的认识.

## 1 实验方法

用于实验的 18/8 型不锈钢化学组分列于表 1. 样品尺寸为  $6 \times 3 \times 1$  mm. 样品经机械加工

表 1 不锈钢试样的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of tested stainless steel

Elements	C	S	Si	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti
wt%	0.055	0.0053	0.50	0.024	1.32	16.95	8.50	0.05	0.079	0.53

① 本文 1994-11-01 收到; 国家自然科学基金资助项目, 固体表面物理化学国家重点实验室开放课题

成型,施行敏化处理,处理条件:1 100 ℃,固熔 3 h,600 ℃敏化12 h,炉冷.敏化处理后,试样表面机械抛光至5#金相砂纸,然后在60 ℃,30%的 $\text{HNO}_3$ 溶液中化学钝化1 h,以防止样品与电解槽连接处发生缝隙腐蚀.电解槽直径为26.6 mm,壁厚1 mm的有机玻璃套圈,用703硅橡胶与样品连接,样品及电解槽设计如图1所示.样品通过丝杆和螺纹施加拉应力载荷.

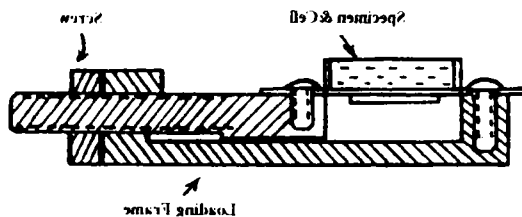


图1 不锈钢试样受力载荷装置及测试电解池

Fig. 1 Schematic diagram of specimen and load device

实验溶液为2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0.1%  $\text{HCl}$  溶液,用AR级试剂和三次蒸馏水配制.应用8511B恒电位仪和记录仪测量稳态极化曲线,

用EG&G PARC M378阻抗系统测量交流阻抗谱,用WF-III扫描微探针系统测量表面电位分布,并用日立520扫描电镜观测腐蚀形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 外力作用对不锈钢极化行为的影响

图2为不锈钢在2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0.1%  $\text{HCl}$  溶液中的阳极极化曲线,可看到随着外加拉力的逐渐增大, ( $F_0 < F_1 < F_2 < F_3 < F_4$ ,其中 $F_0$ 为无外力作用, $F_n$ 表示拉应力的相对大小)不锈钢的阳极活性电流递增,钝化电位正移,钝化电流增大.腐蚀溶解明显集中在受力最大的区域,即应力集中的区域.有关金属化学/力学的共同作用已有详述<sup>[6]</sup>.当两个外部因素,即电化学因素和力学因素同时作用于一个体系时,电化学位的概念可表述为电化学活度和力学化学活度的加和:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a_0 + \Delta PV + zF\varphi$$

$$= \mu_0 + RT \ln a + RT \ln \beta$$

其中 $a$ 为“电化学位”,

$$a = a \exp(zF\varphi/RT)$$

$\beta$ 为“力学化学活度”,

$$\beta = \exp(\Delta PV/RT)$$

式中 $\mu$ -电化学位; $\mu_0$ -标准化学位; $R$ -气体常数; $T$ -绝对温度; $a_0$ -热力学活度; $z$ -离子价数; $F$ -法拉第常数; $\varphi$ -体系电位; $P$ -压力; $V$ -体系摩尔体积.

显然,电位和力学因素均能改变金属阳极过程的反应活化能,外力作用主要从两个方面促进金属的腐蚀溶解:首先是在应力集中区域,原子排列发生形变,晶格缺

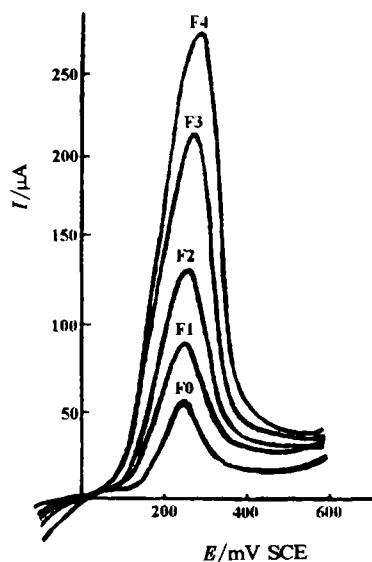


图2 不同载荷条件下18/8不锈钢在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +0.1%  $\text{HCl}$  溶液中的阳极极化行为的比较

Fig. 2 Anodic polarization behavior of 18/8 stainless steel in 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0.1%  $\text{HCl}$  solution under the different loading condition, scanning rate: 40 mV/sec

陷增多,原子活化能提高,从而使阳极活性溶解电流增大;其二是在应力集中区域,表面钝化膜可能发生不同程度的破坏,导致在钝化膜破裂的位置上优先腐蚀溶解.

用扫描循环电位极化法,测量不锈钢在 NaCl 溶液中的点蚀临界电位  $E_c$  和保护电位  $E_{prot}$  结果示于图 3. 表明在一定的拉应力作用下(拉力大小顺序:  $F_1 < F_2 < F_3$ ), 不锈钢的  $E_c$  和  $E_{prot}$  两个的特征电位均发生负移. 施加的拉应力越大,特征电位的负移值也越多. 说明当金属受外力作用发生形变时,金属钝化膜变得脆弱,易于破裂,从而诱导点腐蚀的更快发生. 此外,金属的本身的再钝化能力下降,即受力条件下金属要在更负的电位下才可能再钝化. 由此可见,外力作用可显著改变不锈钢的阳极极化行为,不锈钢发生溶解破坏的敏感性和腐蚀溶解的活性均有所增加.

2.2 外力作用下不锈钢的再钝化行为

在恒电位条件下,不锈钢受到外力作用时其电流的波动表征了表面钝化膜的破裂和再钝化过程. 图 4 为不锈钢在 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\% \text{HCl}$  溶液中,恒定电位 0.0 V(SCE),当受到大小不同的外力作用时(拉力大小顺序:  $F_a <$

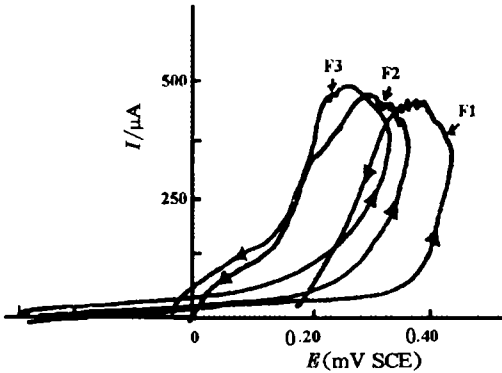


图3 18/8 不锈钢在 0.1 mol/L NaCl 溶液中受力条件下点蚀电位和保护电位的测量

Fig. 3 Comparison of critical potentials,  $E_p$  and  $E_{prot}$ , for 18/8 stainless steel in 0.1 mol/L NaCl solution under the different loading conditions,  $F_1 < F_2 < F_3$

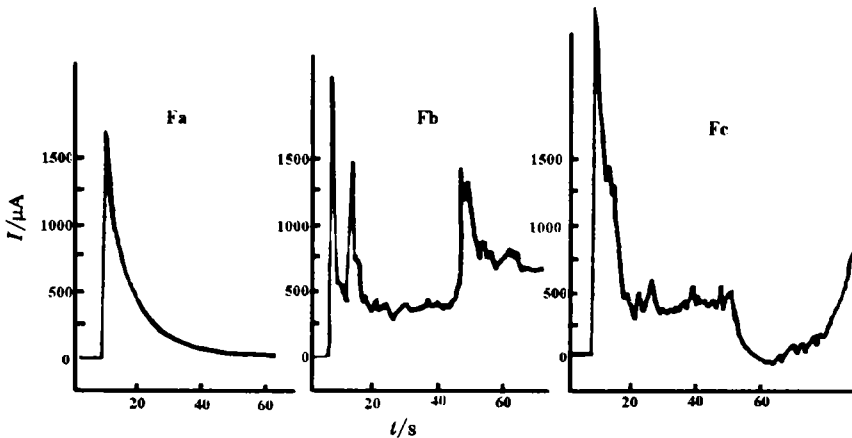


图4 不同的载荷条件下18/8 不锈钢在 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\% \text{HCl}$  溶液中恒电位为 0.0 V(SEC)时暂态极化电流的测量

Fig. 4 Polarization current transients of 18/8 stainless steel in 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\% \text{HCl}$  solution at 0.0 V(SEC) under the different loading condition,  $F_a < F_b < F_c$

$F_b < F_c$ ), 极化电流的波动行为.

从图中可以看到, 当施加的外力小于屈服强度时, 钝化膜也可能破裂, 但钝化膜破裂后可迅速发生再钝化, 电流呈指数下降. 当施加的外力比较大时, 可看到电流的波动比较剧烈, 即不锈钢表面钝化膜的破裂与再钝化快速发生, 且波动的基线电流上升. 说明在此条件, 体系处于不稳定状态, 表面难以回复到完整的钝化状态. 当不锈钢被施加更大的外力作用时, 极化电流波动幅度亦进一步增大, 在一定的诱导时间后, 不锈钢腐蚀电流持续上升, 表明发生永久性的应力腐蚀开裂.

图5 为 18/8 不锈钢在 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\%$  HCl 溶液中, 外加拉应力和恒电位极化 (250 mV, VS. SCE) 或开路条件下的暂态电流变化行为. 图中 a 点为样品施加 250 mV (SCE) 的电化学极化, 不发生腐蚀; b 点为样品保持同样的极化, 并施加拉应力  $F_1$ , 腐蚀电流迅速上升, 表面发生腐蚀破裂; c 点是保持同样的拉力, 使样品处于开路电位, 可看到腐蚀快速停止, 表面恢复钝化; d 点是保持同样的拉应力, 再施加同样的阳极电位极化, 表面仍保持钝性, 而不出现腐蚀电流; 在 e 点同样保持阳极化状态, 再加载  $F_2$  拉应力 (样品总受力  $F_1 + F_2$ ), 可观察到腐蚀破裂仍能即刻终止, 发生再钝化 (f 点); g 点为保持相同的外力条件, 一旦重新施加同样的阳极极化电位 (250 mV), 则腐蚀破裂迅速发生、开展, 并快速开裂.

从实验可知: (1) 不锈钢腐蚀开裂行为为同时受外力和电化学极化条件的影响. 受力条件与极化电位是导致金属腐蚀开裂最重要的两个因素, 只有二者满足一定的条件时, 才可能发生应力腐蚀开裂, 二者因素可相互补偿<sup>[6]</sup>.

(2) 不锈钢体系具有很强的再钝化能力, 当表面发生再钝化后, 有的需要施加更大强度的载荷或极化才能促使应力腐蚀开裂. 当载荷力达到屈服强度, 而其它条件不变时, 电位极化可决定腐蚀开裂的发生与否.

交流阻抗曲线可直观显示不锈钢再钝化过程动力学行为, 图6 为受外力作用下 18/8 不锈钢在 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\%$  HCl 溶液中, 交流阻抗频谱随时间的变化行为. 由图可看到, 当不锈钢在外力作用下, 表面钝化膜可发生形变, 缺陷增多, 腐蚀活性增加或微裂纹发生, 钝化膜的阻抗值显著降低. 当保持同样的条件, 随着时间的增长, 不锈钢钝化膜的阻抗值逐渐增大, 说明在金属体相或钝化膜中的原子排列结构可自行重整, 微裂纹发生自我修复, 在微裂纹的尖端的裸金属表面, 金属氧化膜迅速增长覆盖, 即发生再钝化. 再钝化过程需要一定的时间, 体系逐

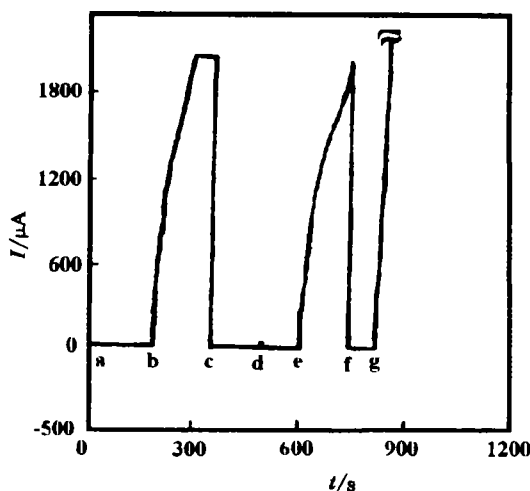


图5 不同的载荷和极化条件下 18/8 不锈钢在 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\%$  HCl 溶液中暂态腐蚀电流的测量

Fig. 5 Corrosion current transient of 18/8 stainless steel in 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\%$  HCl solution under different loading and polarization condition

渐趋于稳定. 不锈钢在外力作用下, 首先发生微裂纹, 这是应力腐蚀开裂的一个必要条件. 微裂纹的发生、消长和再钝化具有明显的动态特征, 特别是再钝化过程动力学行为是影响应力腐蚀开裂发生、发展的关键因素, 决定了不锈钢在特定腐蚀环境下, 能否最终发展为应力腐蚀开裂<sup>[7]</sup>.

### 2.3 微裂纹的敏感位置及与点蚀的关系

利用扫描微电极技术可对金属表面的电化学不均一性进行跟踪测量. 扫描微电极

有可能检测金属表面微裂纹的敏感位置, 以及应力腐蚀开裂的电位前驱效应<sup>[8,9]</sup>. 图7为载荷

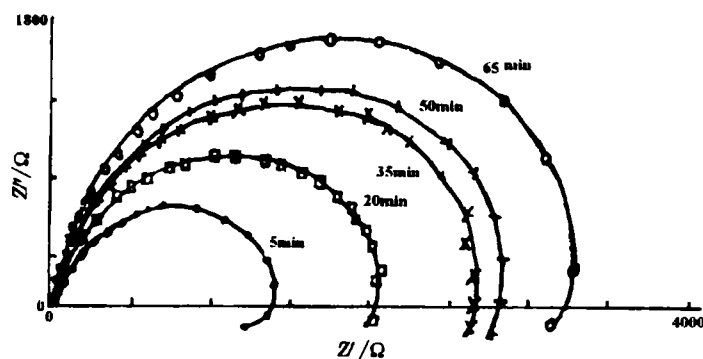


图6 载荷条件下18/8 不锈钢在2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0.1% HCl 溶液中交流阻抗频谱随时间的变化

Fig. 6 Nyquist plots of loaded 18/8 stainless steel in 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0.1% HCl solution at different times

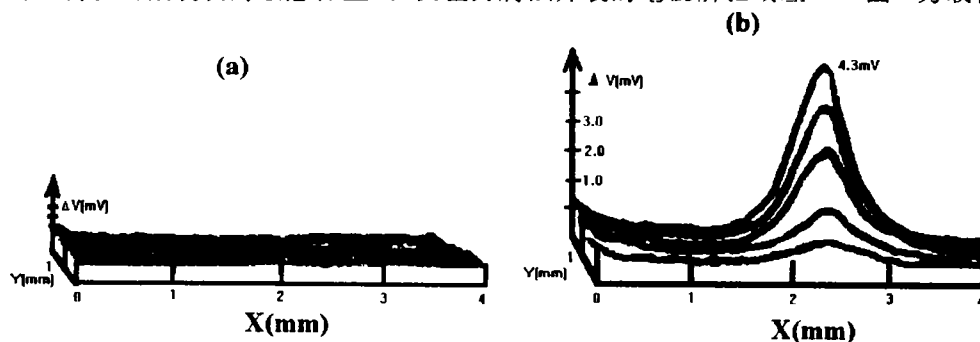


图7 载荷条件下18/8 不锈钢在2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0.1% HCl 溶液中当控制不同电位时表面二维方向电流密度分布的测量

Fig. 7 Corrosion current density Imaging of loaded 18/8 stainless steel in 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0.1% HCl solution controlled at 200 mV (a) and at 300 mV (b) potential

条件下的18/8 不锈钢在2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + 0.1% HCl 溶液中, 控制不同极化电位时的表面微区电流密度分布图. 由图可看到, 在同样的载荷条件下, 控制电位200 mV 极化时, 扫描微电极未检测到表面稳定的腐蚀活性点(图7,a), 实际电镜观察(图8,a)表明, 表面已存在多处微裂纹, 说明钝化膜的破坏及微裂纹是瞬间随机发生, 并迅速消失活性, 发生再钝化. 对于这种快过程, 由于微电极扫描需一定的时间, 故可能难以捕获到微裂纹发生、消长的早期行为. 当控电位300 mV 时, 某些微裂纹已发展为比较稳定的微裂纹, 由扫描微电极可进行跟踪检测(图7,b), 且发现微裂纹上腐蚀活性呈不一均匀分布. 微裂纹通常优先发生在应力集中的位置. 对照电镜

形貌(图8,b),表明并非所有已发生的微裂纹都具有稳定的腐蚀活性,实际只有个别微裂纹在满足一定的环境条件时,才可能持续保持腐蚀活性,并最终导致应力腐蚀开裂。

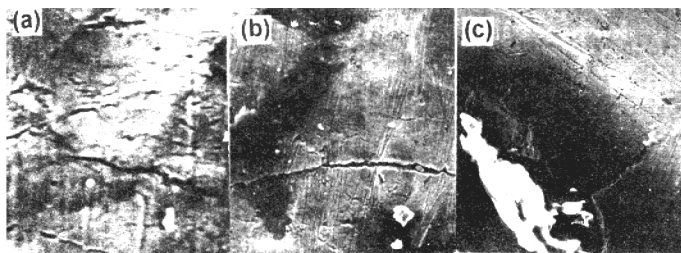


图8 载荷条件下18/8 不锈钢在2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\%$  HCl 溶液中腐蚀开裂的电镜形貌照片

a) 微裂纹, b) 具有腐蚀活性的微裂纹, c) 在点蚀坑底诱发腐蚀开裂

Fig. 8 SEM morphology for loaded 18/8 stainless steel in 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\%$  HCl solution, many micro cracks exist on surface

18/8 不锈钢在2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0.1\%$  HCl 溶液中,可发生点腐蚀,外力作用必然对不锈钢的点腐蚀行为有一定的影响.微区电流密度分布的测量表明,外力作用下的应力集中区域正是点腐蚀优先发生的位置.点腐蚀过程通常可分为发生和发展两个重要阶段.显然,施加拉应力可导致不锈钢钝化膜的局部破坏和微裂纹的发生,使之成为点腐蚀成核的有利位置.点腐蚀发展过程的主要控制因素是蚀孔的几何因素及孔内微化学环境等.当某些蚀孔发展到一定的程度,外力作用可导致孔底或最大受力处发生腐蚀开裂(电镜形貌图8,c),从而由点腐蚀转变为应力腐蚀开裂。

### 3 结 论

1) 外力作用可显著改变不锈钢的阳极极化行为,不锈钢在加载条件下,发生溶解破坏的敏感性及腐蚀溶解的活性增大;

2) 钝化膜的局部破坏和微裂纹的发生是应力腐蚀开裂的必要条件,再钝化动力学行为是决定不锈钢在特定环境条件下能否最终发展成为应力腐蚀开裂的关键因素,再钝化动力学受加载条件及电化学参数等控制;

3) 点蚀与应力腐蚀开裂存在一定的关系,加载可促进点蚀的形核发生,点蚀发生到一定的阶段可能转变为应力腐蚀开裂,点蚀可成为应力腐蚀开裂的前兆。

# Electrochemical Behaviors of the Loaded Stainless Steel in Dilute Thiosulphate Solution

Lin Changjian      Feng Zude      Lin Fuling  
Wang Fayang      Tang Jianguang      Wang Yuanhui  
(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface  
Department. of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The electrochemical behavior of 18/8 stainless steel in dilute thiosulphate solution during strained loading was studied by various electrochemical techniques and scanning electron microscope. It is evidenced that the corrosion activity of stainless steel increased with strained loading. The dynamic process of repassivation, which may determine the initiation, the cease and development of the stress corrosion cracking for stainless steel, was strongly influenced by both electrochemical and loading conditions. Pitting corrosion may locate preferentially on the sites which was suffered most loading. The propagation of pitting corrosion of stainless steel may induce stress corrosion cracking under certain conditions.

**Key words** Stainless steel, Stress corrosion cracking, Electrochemical behavior

## References

- 1 肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 北京: 冶金工业出版社, 1983
- 2 Newman R C. *Electrochemical and optical Techniques for the study and Monitoring of Metallic Corrosion*. Ferreira M G S, Melendres C A eds. 1991: 585
- 3 Cragnolino G, Macdonald D D. Intergranular stress corrosion cracking of austenitic stainless steel at temperatures below 100°C -A review. *Corrosion*, 1982, 38:406
- 4 Isaacs H H. Initiation of stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in dilute thiosulfate solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135:2 180
- 5 Wells D B, Stewart J, Davidson R et al. The mechanism of intergranular stress corrosion cracking of sensitised austenitic stainless steel in dilute thiosulphate solution. *Corrosion Science*, 1992, 33:39
- 6 金石(译). 金属力学化学与腐蚀防护. 北京: 科学出版社, 1989
- 7 Zhang X G, Vereecken J. Repassivation and stress corrosion cracking of Ti-6Al-4V in aqueous and methanolic solution. *Corrosion*. 1989, 45:57
- 8 田昭武等. 电化学实验方法进展. 厦门: 厦门大学出版社, 1988
- 9 乔利杰, 肖纪美, 林昌健. 黄铜应力腐蚀开裂的电位前驱效应. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11:61