

EPR 法评价晶间腐蚀敏感性的 各种判据的比较

高中平 陈范才 赵常就

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要: 用电化学动电位再活化法与草酸浸蚀法研究了 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的晶间腐蚀敏感性, 并对动电位再活化法用于评价不锈钢晶间腐蚀敏感性的各种判据进行了综合分析. 实验结果表明: 各种判据与材料的敏化程度有良好的对应关系, 且能灵敏定量地反映低敏化材料的晶间腐蚀敏感性的变化. 各种判据中电流比 i_r/i_s , 电量比 Q_r/Q_s 的数据波动性小, 重现性好; 而再活化电流 i_r 与再活化电量 Q_r 的数据波动较大, 重现性较差. 电量判据(包括再活化电量 Q_r 及电量比 Q_r/Q_s)较电流判据(包括再活化峰峰值电流 i_r 及电流比 i_r/i_s)能更灵敏地反映材料晶间腐蚀敏感性的变化.

关键词: 再活化 不锈钢 晶间腐蚀 敏化

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2000)04-0243-05

1 前言

不锈钢由于优良的耐全面腐蚀性能而被应用在许多苛刻的环境中, 然而, 如果热处理或焊接不当, 甚至使用过程中经历了某些温度范围, 将导致材料的敏化, 引起晶间腐蚀, 在应力的作用下, 还可能发生晶间应力腐蚀破裂. 因此, 迫切地需要一种快速、无损、定量的现场技术来检测不锈钢的晶间腐蚀敏感性. 电化学动电位再活化(EPR)技术适合于现场检测材料的晶间腐蚀敏感性. 自 Duffaut^[1]首次用再活化法研究了镍基合金的晶间腐蚀敏感性以来, EPR 技术得到迅速发展, 目前已用于评价或研究奥氏体^[2-4]、马氏体^[5]、双相钢^[6]、铁素体^[7]等不锈钢及镍基合金^[1]的晶间腐蚀敏感性. 然而, EPR 技术用于评定晶间腐蚀敏感性程度的判据有多种形式, 如何选择最佳的评定判据是 EPR 技术应用于实际亟待解决的问题之一. 本工作用 EPR 法与草酸浸蚀法^[8](ASIM A262-A)研究了奥氏体不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的晶间腐蚀敏感性, 并对 EPR 法使用的各种判据进行了综合比较与评价.

2 实验方法

2.1 材料

实验用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢试样先经固溶处理, 1050℃, 30 min, 水淬; 敏化处理温度为

650℃, 敏化时间分别为 0.5 h、2 h、4 h、8 h、12 h 和 16 h, 然后空冷。

2.2 10%草酸浸蚀试验方^[8] (ASTM A262-A)

草酸浸蚀试验即在 10% 草酸溶液中, 将经过抛光处理的试样以 1 A/cm² 的电流密度阳极极化 1.5 min, 浸蚀后在显微镜下观察。

Table 1 EPR testing conditions

Electrolyte	0.5 mol/L H ₂ SO ₄ + 0.01 mol/L KSCN
Temperature	25℃
Surface preparation	No. 1000 emery paper
Scan rate	100 mV/min
Passivation potential(SCE)	+ 300 mV

2.3 EPR 实验

EPR 实验条件见表 1. 进行 EPR 实验时, 试样先在溶液中浸泡 5 min, 得到稳定的腐蚀电位 E_{corr} , 约为 -430 mV(SCE), 然后以 100 mV/min 的电位扫描速度阳极极化至 300 mV(SCE), 再以同样的速度反向扫描至腐蚀电位 E_{corr} . 敏化的不锈钢试样, 极化曲线上出现两个峰即活化峰与再活化峰(图 1). i_a 表示活化峰峰值电流密度, i_r 为再活化峰峰值电流密度; 因电位与时间成正比, 峰的面积可转化为电量的形式, Q_a 表示活化峰面积即活化电量, Q_r 表示再活化峰面积即再活化电量. 判据 i_r 、 Q_r 、 i_r/i_a 、 Q_r/Q_a 用来评价材料的晶间腐蚀敏感性. 为考察数据的稳定性与精度, 每组实验平行试样为 3 个.

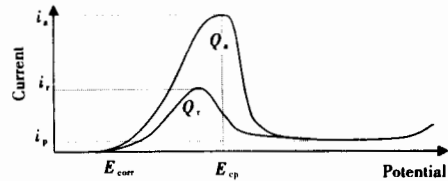


Fig. 1 Schematic diagram of EPR testing

3 结果与讨论

3.1 10%草酸浸蚀实验

草酸浸蚀实验结果: 敏化时间为 0.5 h、2 h 和 4 h 的试样其浸蚀组织为台阶组织, 8 h、12 h 和 16 h 的试样浸蚀组织均为混合组织, 但腐蚀沟的宽度与密度随敏化时间的延长而增大. 图 2 给出了敏化时间为 4 h、8 h、12 h 和 16 h 的试样经草酸浸蚀后的形貌照片. 草酸浸蚀实验结果表明, 随着敏化时间的延长, 不锈钢的晶间腐蚀敏感性增大, 草酸浸蚀法可定性评价不锈钢的敏化程度. 在实验的敏化时间内, 试样未出现沟状组织, 这是因为试验合金中的 Ti 可形成稳定的碳化物 TiC, 抑制了 Cr₂₃C₆ 的沿晶析出和晶界周围铬的贫化, 从而降低了不锈钢的晶间腐蚀敏感性.

3.2 EPR 实验

表 2 列出了不同敏化时间试样的 i_r 、 Q_r 、 i_r/i_a 、 Q_r/Q_a 等判据的值(相同条件下 3 个平行试样的平均值)以及相应的相对标准偏差 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 、 σ_4 . 图 3 为各种判据随敏化处理时间变化的关系曲线.

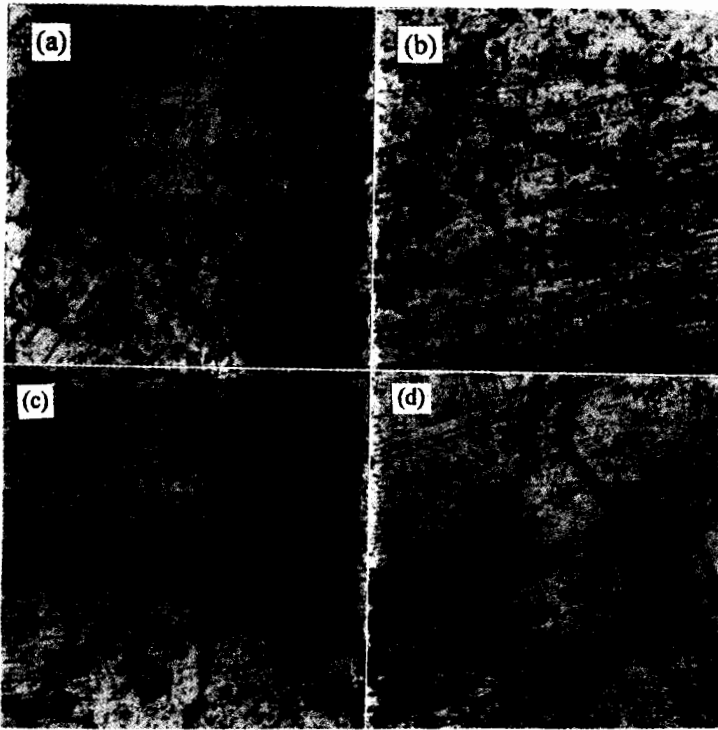


Fig.2 Oxalic acid-etched structures (312.5×)

(a) 650°C for 4 h, (b) 650°C for 8 h, (c) 650°C for 12 h, (d) 650°C for 16 h

Table 2 Results from EPR testing

time	i_r /mA·cm ⁻²	σ_1	Q_r /10 ⁻² C·cm ⁻²	σ_2	i_r/i_a , 10 ⁻²	σ_3	Q_r/Q_a , 10 ⁻²	σ_4
0.5h	0.32	0.108	1.95	0.076	0.54	0.046	0.285	0.072
2h	0.41	0.107	2.21	0.081	0.71	0.055	0.369	0.045
4h	0.68	0.073	2.7	0.031	1.32	0.047	0.468	0.039
8h	0.98	0.152	4.78	0.124	1.85	0.052	0.752	0.087
12h	1.84	0.131	9.71	0.095	3.47	0.059	1.57	0.049
16h	4.32	0.156	25.2	0.084	7.97	0.031	3.85	0.053

3.3 对 EPR 各种判据的分析与评价

由表 2 及图 3 可以看出: EPR 各种判据 i_r 、 Q_r 、 i_r/i_a 、 Q_r/Q_a 均随敏化时间延长而增大, 敏化时间为 0.5 h、2 h、4 h 的试样的各判据值较小, 对应于相同敏化时间的试样经草酸浸蚀后其组织为台阶组织, 而当敏化时间为 8 h、12 h、16 h 时, 各种判据值均明显增大, 在图 3 中表现为斜率变大, 这表明材料的晶间腐蚀敏感性的增大, 草酸浸蚀实验的结果也证明了这一点. 因此, 即使是对低晶间腐蚀敏感性的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, EPR 的各种判据均能灵敏地反映出其敏化程度的变化.

由表 2 的相对标准偏差值可以看出,在各种判据中,再活化电流 i_r 、再活化电量 Q_r 的相对标准偏差值较大,数据波动性大,重现性不好;而电流比 i_r/i_a 和电量比 Q_r/Q_a 的相对标准偏差值较小,数据的波动性较小,重现性得到改善.这可能是由于再活化过程不仅在于晶界处贫铬区的溶解,而且还会有非金属夹杂物的溶解和点蚀.这些因素均会影响再活化电流 i_r 和再活化电量 Q_r ,从而导致这两种判据数据的波动性.由于活化过程同样受这些因素的影响,电流比 i_r/i_a 和电量比 Q_r/Q_a 判据也就相对地削弱了这些因素对判据值的影响.然而 Q_r/Q_a 值的改善不很明显,这可能是由于各试样的 Q_a 值还存在表面粗糙度不同而带来的差异.

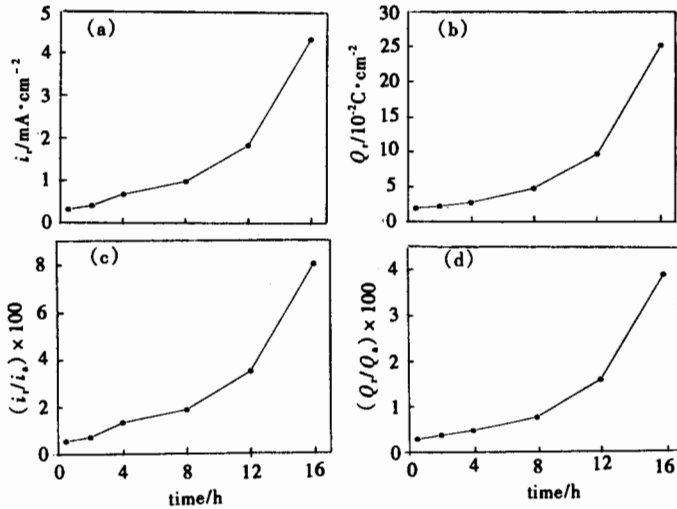


Fig. 3 Relationship between EPR criteria and sensitization time

(a) $i_r \sim t$, (b) $Q_r \sim t$, (c) $i_r/i_a \sim t$, (d) $Q_r/Q_a \sim t$

在一定敏化时间内,例如敏化时间从 12~16 h 这一段时间内,材料的敏化程度的增加为一定值,但各判据对这一一定值的反映是不同的,因此一定敏化时间内敏感性判据的相对增长率反映了该判据的灵敏程度.判据相对增长率由下式计算:

$$\text{相对增长率} = \frac{C_2 - C_1}{C_1} \quad (1)$$

表 3 列出了敏化时间为 8~12 h, 12~16 h 的各判据的相对增长率,可以看出,电量判据(包括 Q_r 和 Q_r/Q_a)的相对增长率大于电流判据(包括 i_r 及 i_r/i_a)的相对增长率,这表明电量判据较电流判据能更灵敏地反映出材

料晶间腐蚀敏感性的变化.再活化电量是再活化电流对时间的积分,因此是整个再活化过程的综合结果,故电量判据能更灵敏地反映材料的敏化程度.

Table 3 The increase ratio of different criteria

time	i_r	i_r/i_a	Q_r	Q_r/Q_a
8h~12h	0.878	0.875	1.031	1.087
12h~16h	1.348	1.324	1.595	1.452

4 结论

(1) EPR 法的各种判据与材料的敏化程度有良好的对应关系, 随着敏化时间的延长而增大, 且能灵敏、定量地反映低敏化材料的晶间腐蚀敏感性的变化。

(2) EPR 法的各种判据中, 电流比 i_r/i_a 和电量比 Q_r/Q_a 的数据波动性小, 重现性好, 再活化峰峰值电流 i_r 与再活化电量 Q_r 的数据波动性大, 重现性较差。

(3) 电量判据(包括再活化电量 Q_r 及电量比 Q_r/Q_a)较电流判据(包括再活化峰峰值电流 i_r 及电流比 i_r/i_a)能更灵敏地反映材料晶间腐蚀敏感性的变化。

参考文献:

- [1] Duffaut F, Pouzet J P, Lacombe P. Potentiostatic study of structural modifications caused in a Ni-Cr-Fe alloy by heat treatment at 650°C [J]. *Corrosion Science*, 1966, 6(2):83-85
- [2] Clarke W L, Carlson P C. Nondestructive measurement of sensitization of stainless steel: relation to high temperature stress corrosion behavior [J]. 1980, 19(3):16-23
- [3] Akashi M, Kawamoto T. The effect of molybdenum addition on SOC susceptibility of stainless steels in oxygenated high temperature water [J]. *Corrosion Engineering*, 1978, 27(4):165-171
- [4] 方智, 张玉林, 吴荫顺, 等. 电化学动电位再活化法评价 308L 不锈钢的晶间腐蚀敏感性 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1996, 8(2):87-93.
- [5] Cihal V. Advances in the potentiodynamic reactivation method [J]. *Werkstoffe und Korrosion*, 1986, 37(11):587-591
- [6] Scully J R, Kelly R G. An electrochemical test for detecting the intergranular corrosion susceptibility of a duplex stainless steel [J]. *Corrosion*, 1986, 42(9):537-542
- [7] Frangini S, Mignone A. Modified electrochemical potentiokinetic reactivation method for detecting sensitization in 12wt% Cr ferritic stainless steels [J]. *Corrosion*, 1992, 48(9):715-726
- [8] ASIM Book of Standards (S). Vol, 10, A262, ASIM, Philadelphia, Pennsylvania, 1981

COMPARING DIFFERENT CRITERIA OF EPR METHOD TO EVALUATE THE SUSCEPTIBILITY TO INTERGRANULAR CORROSION

GAO Zhongping, CHEN Fancai, ZHAO Changjiu
(Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The susceptibility to intergranular corrosion (IGC) for 1Cr18Ni9Ti stainless steel has been studied by the electrochemical potentiodynamic reactivation (EPR) method and the oxalic acid etch test. Different criteria used in EPR test to evaluate the tendency of IGC have been analyzed in detail. All criteria are well correlated with the degree of sensitization. With increasing sensitization time, the value of criteria increases. Furthermore, all criteria can sensitively and quantitatively reflect the difference of material with lower sensitization. In all criteria, the current ratio i_r/i_a and charge ratio Q_r/Q_a have better repeatability than the reactive current i_r or the reactive charge Q_r . The criteria of charge (Q_r , Q_r/Q_a) are more sensitive than the criteria of current (i_r , i_r/i_a).

Key words: reactivation, stainless steel, intergranular corrosion, sensitization