

Fe-Cr-Ni合金碱性SCC的电化学研究

黄春波, 吕战鹏, 杨武

上海材料研究所, 上海 200437

摘要:采用控制电位下恒变形C形环试样试验研究了Fe-Cr-Ni合金(800M)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C形环试样恒电位极化时的稳定溶解电流密度 i_{st} (稳定溶解速率).用电化学方法研究了腐蚀形貌与电位和 i_{st} 的相互关系,发现 i_{st} 随电位的变化呈单调增加趋势, i_{st} 为 $0.68 \text{ mA/cm}^2 \sim 1.62 \text{ mA/cm}^2$,对应电位 $E_{SCE} = -30 \text{ mV} \sim 40 \text{ mV}$,C形环试样发生碱性SCC;当电位和 i_{st} 为其它值时,发生全面腐蚀(含晶间腐蚀).

关键词:Fe-Cr-Ni合金(800M);稳定溶解电流密度;碱性SCC;电化学

中图分类号:TG172.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2004)02-0067-03

INVESTIGATION ON CAUSTIC SCC OF

Fe-Cr-Ni ALLOY IN TERMS OF ELECTROCHEMISTRY

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

Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China

ABSTRACT: Stress corrosion cracking (SCC) behaviors of Fe-Cr-Ni alloy (alloy 800M) in hot concentrated caustic solution were investigated by means of tests of C-ring specimens under controlled potentials. The steady dissolution current densities (i_{st}) of alloy 800M at different potentials were measured. Then the relation between corrosion modes and the potentials and i_{st} were analyzed in terms of electrochemistry. The value of i_{st} increased simply with increasing potential. When the value of i_{st} was $0.68 \text{ mA/cm}^2 \sim 1.62 \text{ mA/cm}^2$, corresponding to potential $-30 \text{ mV/SCE} \sim 40 \text{ mV/SCE}$, caustic SCC occurred. General corrosion (GC) including intergranular attack (IGA) occurred when the potential and i_{st} were other than the values of the above ranges.

KEY WORDS: Fe-Cr-Ni alloy (alloy 800M); steady dissolution current densities (i_{st}); caustic SCC; electrochemistry

应力腐蚀破裂(SCC)是核电站蒸汽发生器传热管发生环境失效的主要因素之一,而传热管二回路中循环水中混入的杂质被认为是造成传热管碱性SCC的重要环境因素^[1,2].合金的SCC机理一般从应力、环境与表面膜性质相互作用及电化学热力学等方面解释.而日本学者^[3,4]提出SCC是“开裂与溶解速率综合竞争”的结果,从电化学动力学方面,研

究反应速率对SCC的影响.本工作研究了Fe-Cr-Ni合金25Cr35Ni40Fe(800M)传热管C形环试样在沸腾碱液中不同电位条件下的SCC行为,并利用稳定溶解电流密度 i_{st} 表示反应速率,分析了腐蚀形貌与电位和 i_{st} 的相对大小的关系.

1 实验方法

实验用800M合金化学成分(mass%):0.019 C,1.01 Mn,0.54 Si,0.004 P,0.002 S,0.014 Cu,0.45 Ti,0.32 Al,25.07 Cr,35.32 Ni,37.25 Fe(基).室温力学性能 $\sigma_{0.2} = 345 \text{ MPa}$, $\sigma_b = 670 \text{ MPa}$, $\delta = 43\%$.

C形环试样(表面积 10.95 cm^2)从管材上截取(管径15 mm,壁厚1.5 mm),按GB/T 15970.5—

收稿日期:2002-12-0 初稿;2003-03-07 修改稿

基金项目:国家重点基础研究专项经费(G19990650)、国家科技部科研院所社会公益研究专项资金、上海市青年科技启明星项目(00QE14021)

作者简介:黄春波(1972-),男,硕士,工程师,主要从事材料腐蚀与防护.

Tel:021-65556775 转 285 E-mail:huangcb@eastday.com

1998 应力腐蚀试验标准将 800M 合金管加工制成。加载时螺母、螺栓与 C 形环试样之间用聚四氟乙烯绝缘。试样压缩变形量为 $\Delta D = 0.7 \text{ mm}$ ，所加的应力 $\sigma > \sigma_{0.2}$ ，C 形环试样处于塑性变形状态。

极化试验采用三电极双盐桥装置，其辅助电极为 Pt 片，参比电极为外置的饱和甘汞电极 (SCE)，通过双盐桥连接至电解池。文中电位均相对于 SCE。实验介质为沸腾的 50% NaOH + 0.3% SiO₂ + 0.3% Na₂S₂O₃ 溶液，温度 $T = 146 \pm 2^\circ\text{C}$ 。试样在实验前先用金相砂纸除去表面氧化膜，表面磨至金相砂纸 W05[#]，用去离子水、无水乙醇清洗，然后在丙酮溶液中超声波清洗，再放入试验介质。

在不同给定电位下，加载后的试样在沸腾的浓碱溶液中在恒电位极化条件下进行 SCC 实验。采用上海正方电子公司 ZF10 记录仪记录电流随时间的变化关系。将 SCC 试验后的 C 形环试样表面溶液及残留物用去离子水冲洗干净，然后在丙酮溶液中超声波清洗。先在 100 倍的金相显微镜下观察试样圆环外表面及端面的腐蚀形貌和裂纹形态，再用扫描电镜 (SEM) 观察。

2 实验结果

2.1 恒电位极化的稳定溶解电流密度

800M 合金 C 形环试样在沸腾的 50% NaOH + 0.3% SiO₂ + 0.3% Na₂S₂O₃ 溶液中控制电位下 (例如当 $E_{\text{SCE}} = -40 \text{ mV}$) 恒电位极化的电流密度随时间变化如图 1。在恒电位开始极化的瞬间，给定电位与开路电位之间差值大，初始电流密度阶跃至极大值，但电流密度衰减很快，经过一段时间后达到一稳定溶解电流密度 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，但其变化值很小， i_{st} 基本保持稳定。图 1 所示，初始极化瞬间的最大极化电流密度 5.4 mA/cm^2 ，当极化 60 min 后，极化电流密度的变化值很小，基本稳定。因而可认为在 $t = 60 \text{ min}$ 时的极化电流密度是 C 形环试样的稳定溶解电流密度 $i_{\text{st}} = 0.55 \text{ mA/cm}^2$ 。

2.2 SCC 实验结果

不同控制电位下，800M 合金 C 形环试样在沸腾的实验溶液中恒电位极化 96 小时的结果见图 2。可见 C 形环试样的 SCC 敏感性与电化学电位 E_{SCE} 及试样稳定溶解电流密度 i_{st} 有密切关系。当外加电位 $E_{\text{SCE}} \leq -100 \text{ mV}$ 时， $i_{\text{st}} \leq 0.36 \text{ mA/cm}^2$ ，且 i_{st} 随电位变化不大，试样发生全面腐蚀 (仅在 -500 mV

有轻微 IGA)，没有 SCC 发生。在 $E_{\text{SCE}} = -40 \text{ mV}$ 时， i_{st} 为 0.55 mA/cm^2 ，试样发生 IGA。当电位 $E_{\text{SCE}} > -40 \text{ mV}$ 时， i_{st} 随电位 E_{SCE} 的增加而变化很大：当 $E_{\text{SCE}} = -30 \text{ mV} \sim 40 \text{ mV}$ 时， i_{st} 为 $0.68 \text{ mA/cm}^2 \sim 1.62 \text{ mA/cm}^2$ ，试样发生碱性 SCC。而 $E_{\text{SCE}} \geq 60 \text{ mV}$ ， $i_{\text{st}} \geq 1.82 \text{ mA/cm}^2$ ，试样全面腐蚀而不发生 SCC。由曲线 1 可知， i_{st} 随电位的增加呈单调增加的关系。

C 形环试样在 SCC 试验后典型的 SEM 形貌 (图 3) 清楚地表明不同电位下 (不同 i_{st}) 的腐蚀特征。在 $E_{\text{SCE}} = -690 \text{ mV}$ 时， $i_{\text{st}} = 0.27 \text{ mA/cm}^2$ 值很小，试样表面的划痕缺陷清晰可见，只发生轻微全面

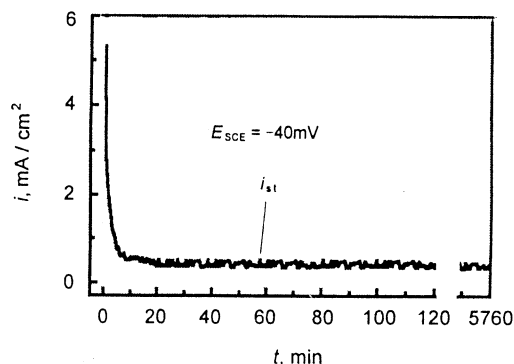


Fig. 1 Current density change with time for C-ring specimen of alloy 800M polarized potentiostatically in boiling solution of 50% NaOH + 0.3% SiO₂ + 0.3% Na₂S₂O₃ at -40 mV/SCE .

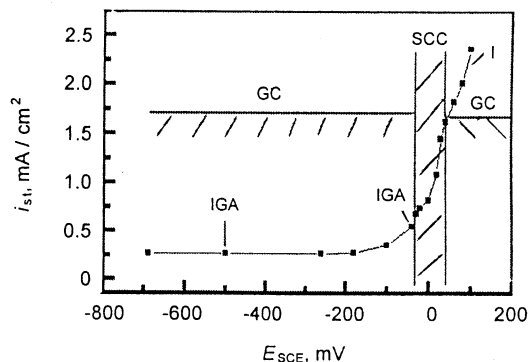


Fig. 2 Correlation between corrosion modes and steady dissolution current density i_{st} of C-ring specimens potentiostatically polarized at different potentials in boiling solution of 50% NaOH + 0.3% SiO₂ + 0.3% Na₂S₂O₃. Where, GC - general corrosion, IGA - intergranular attack, IGSCC - intergranular stress corrosion cracking. Curve 1. Steady dissolution current density i_{st} of C-ring specimens at different potentials.

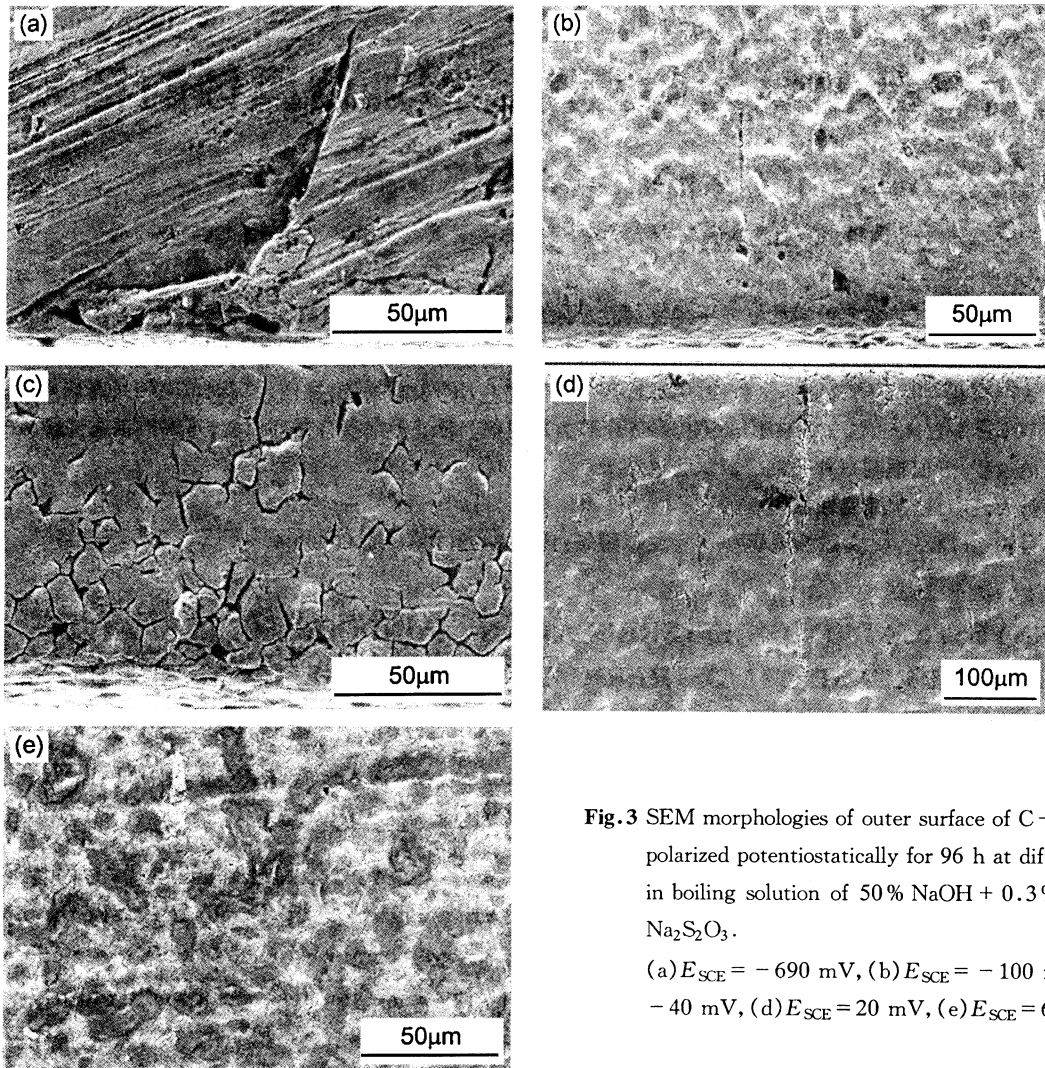


Fig. 3 SEM morphologies of outer surface of C-ring specimens polarized potentiostatically for 96 h at different potentials in boiling solution of 50% NaOH + 0.3% SiO₂ + 0.3% Na₂S₂O₃.

(a) $E_{SCE} = -690$ mV, (b) $E_{SCE} = -100$ mV, (c) $E_{SCE} = -40$ mV, (d) $E_{SCE} = 20$ mV, (e) $E_{SCE} = 60$ mV

腐蚀,如图 3a 所示.当电位 $E_{SCE} = -100$ mV 时, $i_{st} = 0.36$ mA/cm² 值小,试样表面有轻微的腐蚀坑,发生一般的全面腐蚀,腐蚀均匀,没有 SCC 发生,如图 3b 所示.在 $E_{SCE} = -40$ mV 时, $i_{st} = 0.55$ mA/cm² 值较大,试样发生 IGA, IGA 晶界清晰,没有 SCC 发生,如图 3c 所示.在 $E_{SCE} = 20$ mV 时, $i_{st} = 1.09$ mA/cm² 值大,试样发生 SCC, SCC 裂纹清晰,裂纹有分枝,如图 3d 所示.在 $E_{SCE} = 60$ mV 时, $i_{st} = 1.82$ mA/cm² 值过大,试样发生全面严重腐蚀,腐蚀坑深,没有 SCC 发生,如图 3e 所示.

3 讨论

800M 合金在碱液中的腐蚀形貌随电位和 i_{st} 的增加发生变化.而电化学电位对 800 合金发生碱性 SCC 有明显影响,施加阳极电位加速 SCC,且 SCC 裂纹形貌随电位的增加发生变化^[5],发生 SCC 有一敏感电位区域.这与本工作的实验结果相符的.800M 合金 i_{st} 随电位单调增加,因此 SCC 敏感电位

区域的 i_{st} 有一确定范围.

由法拉第电解定律,可用 i_{st} 表示 C 形环试样整个表面的稳定溶解速率.借鉴 SCC 是“开裂与溶解速率综合竞争”结果的机理,用 i_{GC} 表示整个试样表面的全面腐蚀速率,用 i_{SCC} 表示在试样表面裂纹萌生扩展的微小部分的裂纹开裂速率.可认为 i_{st} 是 i_{GC} 和 i_{SCC} 在整个试样表面综合作用的平均表现,而 i_{SCC} 只是在敏感电位区有微裂纹萌生扩展的微小部分表面存在, i_{SCC} 对 i_{st} 的贡献相对很小, i_{st} 近似等于 i_{GC} .在 SCC 敏感电位区域,在微裂纹萌生和扩展的局部区域,有 $i_{SCC} > i_{GC}$,应力腐蚀开裂速率大于全面腐蚀溶解速率, C 形环试样发生 SCC, SEM 观察到 SCC 裂纹形貌.在其他电位条件下, C 形环试样不发生 SCC,主要是发生全面腐蚀.用 SCC 是“开裂与溶解速率综合竞争”结果来说明 800 M 合金的碱性 SCC 机理尚需深入研究.

(下转第 100 页)

4 结论

800 M 合金 C 形环试样在沸腾的 50% NaOH + 0.3% SiO₂ + 0.3% Na₂S₂O₃ 溶液中恒电位极化的稳定溶解电流密度 i_{st} 随电位单调增加. C 形环试样的腐蚀形貌是随电位和 i_{st} 的变化而变化的且发生 SCC 敏感电位区有一范围 $E_{SCE} = -30 \text{ mV} \sim 40 \text{ mV}$, 对应的 i_{st} 为 $0.68 \text{ mA/cm}^2 \sim 1.62 \text{ mA/cm}^2$. 电位和 i_{st} 为其它值时, C 形环试样发生全面腐蚀(含晶间腐蚀).

参考文献:

- [1] 石原只雄, 丁亚平. 轻水堆核电站腐蚀损伤及其对策[J]. 核科学与工程, 1991, 11(3): 226.
- [2] 丁亚平. 轻水堆一回路压力边界部件的腐蚀问题[J]. 核电工程与技术, 1991, 4(3): 25.
- [3] Shinohara T, Atarashiya Y, and Tsujikawa S. The critical temperature for stress corrosion cracking of type 304 steel in chloride solution based competition between the dissolution and cracking rates[J]. Corrosion Engineering. 1997, 46: 839.
- [4] Bilogan K. Effects of plastic deformation and recrystallization treatments on the stress corrosion cracking susceptibility of 304 type stainless steels under different polarization conditions in MgCl₂ solution[J]. Corrosion, 1981, 37: 506.
- [5] Hickling J, Wieling N. Electrochemical aspects of the stress corrosion cracking of Fe - Cr - Ni alloys in caustic solutions[J]. Corrosion Science, 1978, 20: 269.