

应力腐蚀开裂的一种概率竞争机制^{*}

黄彦良 侯保荣

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 1998年1月,采用极化曲线、慢应变速率及扫描电镜等试验技术,研究了奥氏体不锈钢的应力腐蚀开裂。结果表明,奥氏体不锈钢在酸性氯离子溶液中处于活性阳极溶解状态,但却发生应力腐蚀开裂(SCC),其断口形貌具有解理特征。这种SCC无法用钝化膜破裂一再钝化理论和氢脆理论解释。本文以阳极溶解和形变的相互作用、激光散斑干涉术对裂纹尖端应变行为的测量、断口形貌观察等实验结果为基础,结合韧性和脆性断裂概率竞争的观点,提出了SCC的一种概率竞争机制,以解释这种类型的SCC现象,得出了该SCC机制不但可以解释阳极溶解型SCC裂纹的扩展,也可以解释SCC裂纹的萌生的结论。

关键词 不锈钢 应力腐蚀开裂 氯离子 机理

学科分类号 TG172.5

已提出的应力腐蚀开裂机理有多种。氢脆理论和钝化膜破裂-再钝化理论是较为公认的理论,但在解释不锈钢在酸性氯离子溶液中的SCC时遇到了困难,因为不锈钢在酸性氯离子溶液中发生SCC时处于活化阳极溶解状态,阴极极化能防止SCC的发生(曹楚南等,1992)。褚武扬¹⁾在奥氏体不锈钢于沸腾 $MgCl_2$ 溶液中的SCC方面所做的大量工作也排除了氢脆的可能性。Jones(1985)提出的SCC和CFC的统一机理似能够较为合理地解释不锈钢于酸性氯离子溶液中的SCC,但有关不锈钢在酸性氯离子溶液中的SCC机理研究方面阳极溶解如何使材料脆化仍需做进一步工作。本文用韧性和脆性断裂概率竞争的观点解释材料脆化现象,并以作者所做的阳极溶解和形变的相互作用、激光散斑干涉术对裂纹尖端应变行为的测量、断口形貌观察等实验结果为基础,研究了SCC的一种概率竞争机制,探索SCC的本质。

1 实验基础

1.1 321 不锈钢在酸性氯离子溶液中的极化行为

321 不锈钢在 $0.5\text{mol/L HCl} + 0.5\text{mol/L NaCl}$ 溶液中 55°C 的极化曲线(黄彦良等,1993)测试结果表明,不锈钢处于活化阳极溶解状态。

1.2 阳极溶解对 321 不锈钢力学行为的影响

^{*} 中国科学院院长基金资助项目,1997号。黄彦良,男,出生于1966年3月,博士,副研究员, E-mail: hyl@ms.qdio.ac.cn

1) 褚武扬,1992. 氢致开裂和应力腐蚀机理研究的前沿问题。见:中国腐蚀与防护学会氢脆及应力腐蚀专业委员会、北京科技大学材料失效研究所材料物理系编. 全国应力腐蚀与氢脆学术讨论会论文摘要集(3)

收稿日期: 1997-12-09, 收修改稿日期: 1998-04-28

阳极溶解电流对 321 不锈钢蠕变速率和屈服强度有明显影响, 阳极溶解使蠕变速率增加、屈服强度下降(黄彦良等, 1997)。

1.3 应力腐蚀裂纹尖端的应变分布

应力腐蚀裂纹尖端应变分布的测量能反映阳极溶解对裂尖局部区域形变的影响。板状预裂纹试样在空气中、空白液 (0.5mol/ L HCl + 0.5mol/ L NaCl) 和加有 0.005mol/ L KI 的溶液中从 24mPa 缓慢加载到 36mPa 裂纹尖端的应变 (ϵ_x) 分布(黄彦良等, 1993) 的测量结果表明, 空白液中裂纹尖端前沿的最大应变量大于空气中的最大应变量; 相同应变量的等应变线所包围的面积, 空白液中的比空气中的大。在加有 0.005mol/ L KI 的溶液中与空白液中的相比, 裂纹尖端的塑性变形受到抑制, 裂尖前沿的最大应变量小, 相同应变量的等应变线所包围的面积小。

1.4 断口形貌与样品表面裂纹形态

321 不锈钢在 0.5mol/ L HCl + 0.5mol/ L NaCl 溶液中 SCC 断口形貌为穿晶解理型的脆性断裂。光滑样品表面裂纹基本上与拉应力方向垂直, 表明这些裂纹是由拉应力引起的¹⁾。

2 SCC 的概率竞争机制

奥氏体不锈钢在发生 SCC 时处于活化溶解状态, 金属表面无钝化膜存在, 阴极极化能防止 SCC 的发生(曹楚南等, 1992), 这就排除了奥氏体不锈钢的 SCC 机理为氢脆或钝化膜破裂-再钝化机理的可能性。

考虑一个正在扩展的应力腐蚀裂纹, 如图 1 所示。试样的表面、裂纹的侧壁和裂纹尖端均处于活性溶解状态。但是, 由于裂纹周围的应力、应变分布是不均匀的, 各部位应变量的差异将造成裂尖和裂纹侧壁阳极溶解电流的明显差异。对于延性材料, 在拉伸名义应力 S 低于屈服强度 (σ) 0.2 时, 在裂纹顶端仍可发生塑性变形。此时, 裂纹根部的局部应变 ϵ 可以近似地表示为(李晓刚等, 1983):

$$\epsilon = \left[\frac{1}{E \cdot K} (K_t \cdot S)^2 \right]^{\frac{1}{1+n}} \tag{1}$$

式中 E 为杨氏模量, n, K 分别为 Hollomon 方程 $\sigma = K \cdot \epsilon_p^n$ 中的指数和系数, 即应变硬化指数和强度系数, K_t 为应力集中系数。

裂纹具有很大的应力集中系数, 因此, 裂纹尖端的局部应变将很大。由于形变对阳极溶解的加速作用, 裂尖的阳极溶解速度将显著大于其余表面的溶解速度, 即可以将裂纹尖端和其余金属表面的关系看成是两种不同材料组成的腐蚀电偶, 裂纹尖端为阳极, 金属的其余表面为阴极。为简化起见, 认为除裂纹尖端以外的其余金属表面具有相同的电化学特性。

设裂纹尖端和其余金属表面作为孤立的电极存

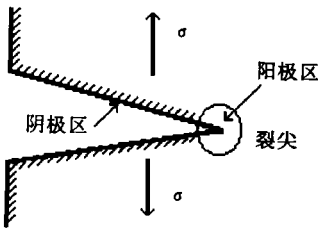


图1 一条正在扩展的应力腐蚀裂纹

Fig.1 A propagating stress corrosion crack

1) 黄彦良, 1993. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所博士学位论文. 84, 146

在时,腐蚀电位分别为 E_{K1} 和 E_{K2} , 腐蚀电流密度分别为 I_{K1} 和 I_{K2} , 在此 E_{K1} 小于 E_{K2} , 裂纹尖端和其余金属表面组成一个“腐蚀原电池”。在这个腐蚀原电池中, 裂纹尖端为阳极, 其余金属表面为阴极。忽略浓度极化, 而且溶液中 H^+ 和 Cl^- 浓度很大, 溶液电阻很小, 裂纹尖端和金属的其余表面都极化到同一电位 E_s , 根据腐蚀金属电极的动力学方程式(宋诗哲, 1988), 可写出裂纹尖端的阳极极化电流密度 I_1 为:

$$I_1 = I_{K1} \left[\exp\left(\frac{E_s - E_{K1}}{\beta_{a1}}\right) - \exp\left(\frac{E_s - E_{K1}}{\beta_{c1}}\right) \right] \tag{2}$$

对于除裂尖以外的其余金属表面来说, 由于 $E_s - E_{K2} < 0$ 而处于阴极极化状态, 阴极极化电流密度的绝对值

$$I_2 = I_{K2} \left[\exp\left(\frac{E_s - E_{K2}}{\beta_{c2}}\right) - \exp\left(\frac{E_s - E_{K2}}{\beta_{a2}}\right) \right] \tag{3}$$

若裂尖面积为 A_1 , 其余表面面积为 A_2 , 则有:

$$I_1 A_1 = |I_2| A_2 \tag{4}$$

由于裂纹尖端的面积和除裂纹以外的其余金属表面相比要小得多, 裂尖和裂尖以外金属组成大阴极、小阳极的腐蚀电池, 电位 E_s 将十分接近 E_{K2} , 裂纹尖端处于强阳极极化状态。因此, 裂纹尖端的阳极溶解电流密度 I_{a1} 可写为:

$$I_{a1} = I_{K1} \exp\left(\frac{E_{K2} - E_{K1}}{\beta_{a1}}\right) \tag{5}$$

由于应变对阳极反应的加速作用(黄彦良等, 1997), I_{K1} 很大, 因而 I_{a1} 很大, 即裂纹尖端具有很大的阳极溶解电流密度。由此可见, 即使金属处于活化阳极溶解状态, 只要裂纹尖端和除裂纹尖端以外的其余金属表面存在一个金属溶解速度的差, 裂纹同样可以向前扩展, 并不需要钝化膜的形成和破裂。但从 SCC 断口的微观形貌看为解理花样, 这说明 SCC 裂纹的扩展并不是完全由于裂尖的阳极溶解溶解掉金属所造成的。

金属的断裂, 从本质上讲就是金属键的断裂。脆性断裂是在正应力作用下的原子面的分离, 韧性断裂是在剪切应力作用下原子面的相对移动导致的键的破坏。

裂纹尖端由拉伸或剪切应力而导致断裂的概率 P_t, P_s 可用如下公式表示(Kameda, 1986):

$$P_t = \exp\left(\frac{-\Delta H_t + \sigma_t \Omega_t}{kT}\right) \tag{6}$$

$$P_s = \exp\left(\frac{-\Delta H_s + \sigma_s \Omega_s}{kT}\right) \tag{7}$$

式中, $\Delta H_t, \Delta H_s$ 为拉伸和剪切断裂的激活能, σ_t 为裂尖尖端局部拉伸和剪切应力, Ω_t, Ω_s 为拉伸和剪切断裂的激活体积, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度。

裂尖的阳极溶解使拉伸或剪切断裂的激活能 $\Delta H_t, \Delta H_s$ 下降, $\Delta H_t, \Delta H_s$ 是电流密度的函数。 $\Delta H_t, \Delta H_s$ 下降, 拉伸或剪切断裂的概率增加。裂纹尖端的阳极溶解虽然可使裂尖周围的塑性变形容易进行, 但是它的塑性变形受到试样基体金属的约束, 它的塑性变形是有限的。而裂尖阳极溶解引起的裂尖表层金属开裂强度的下降只要使开裂强度降低到裂尖

前金属表层存在的应力时就可导致开裂。在阳极溶解电流增加到一定程度以后, 拉伸断裂的概率将大于剪切断裂的概率, 材料发生脆性断裂。图 2 为拉伸和剪切断裂概率(P_t , P_s)与阳极溶解电流密度关系的示意图。 i_c 为拉伸和剪切断裂概率相等时的阳极溶解电流密度。

激光散斑法测得的裂尖附近的应变分布证实了阳极溶解加速变形的规律也适用于裂纹尖端。在空白液中, 裂尖前沿相同应变量的等应变线所包围的面积比空气中的大, 说明裂尖的阳极溶解使裂尖的变形硬化层缓解, 促进了裂尖前沿金属的塑性变形。但从断口上看, 却是解理断裂的形貌特征, 而不是韧窝形貌的韧性断裂。如果变形硬化层缓解以后, 这层金属具有和基体金属同样的变形硬化的能力, 裂纹的扩展将主要依赖于裂尖的阳极溶解, 不能解释解理断裂的形貌特征。因此, 只能是由于阳极溶解使得裂尖金属的开裂强度降低。由此可以推知, 如果能使裂尖金属的溶解速度下降, 那么裂尖金属的变形将减小, 相同应变量的等应变线所包围的面积将比裂尖阳极溶解没有被抑制时小。1.3 的结果说明了这一点。

本文提出的 SCC 机理不仅可用于解释阳极溶解型 SCC 裂纹的发展, 也可用于解释 SCC 裂纹的萌生过程。

光滑试样在拉应力作用下变形时, 试样表面的变形是不均匀的, 有的地方滑移线较密集, 有的地方则较稀疏, 造成试样表面各点的阳极溶解电流密度的差异较大, 在阳极溶解电流密度较高的地方, 当阳极溶解电流密度增大到足以导致金属表层发生脆性开裂时就会萌生裂纹。从光滑试样表面的裂纹形态来看, 裂纹与拉应力方向垂直, 表明这些裂纹是由拉应力引起的。

3 结论

321 不锈钢在酸性氯离子溶液中处于活性阳极溶解状态, 其在这种条件下的 SCC 无法用钝化膜破裂-再钝化理论解释, 同时也不能用氢脆理论解释, 而是由于阳极溶解使裂尖表层金属发生脆性断裂的概率增加, 表现出开裂强度下降, 裂纹向前扩展。这一机理可同时解释 SCC 的萌生和扩展。

参 考 文 献

- 李晓刚 郑修麟, 1983. 金属塑性断裂的微观模型. 金属科学与工艺, 6(3): 65—73
- 宋诗哲, 1988. 腐蚀电化学研究方法. 北京: 化学工业出版社. 8—9
- 曹楚南 杨乾刚 吕明等, 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(2): 109—115
- 黄彦良 曹楚南 林海潮等, 1993. 321 不锈钢在酸性氯离子溶液中的应力腐蚀开裂机理. 金属学报, 5: B212
- 黄彦良 曹楚南 林海潮等, 1997. 奥氏体不锈钢的形变与阳极溶解的相互作用. 中国腐蚀与防护学报, 17(3): 188—194

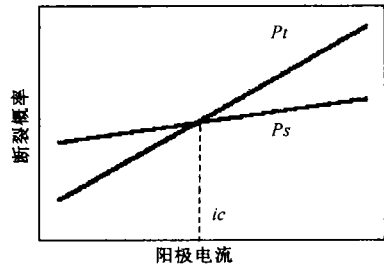


图 2 拉伸和剪切断裂概率与阳极电流的关系简图

Fig. 2 Schematic illustration of tensile and shear fracture probability with anodic currents

Jones D A, 1985. A unified mechanism of stress corrosion cracking and corrosion fatigue. Metall Trans, 16A: 1 133

Kameda J, 1986. A kinetic model for ductile-brittle fracture mode transition behavior. Acta Metall, 34(12): 2 391—2 398

A FRACTURE PROBABILITY COMPETITION MECHANISM OF STRESS CORROSION CRACKING

HUANG Yan-liang, HOU Bao-rong

(*Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, 266071*)

Abstract The stress corrosion cracking of Austenitic stainless steel was studied using the polarization technique, slow strain rate and Scanning Electoral Microscopy (SEM) techniques. A number of SCC mechanisms have been proposed, in which the hydrogen embrittlement theory and passive film rupture-repassivation theory are generally accepted. However, they cannot sufficiently explain the SCC mechanism of Austenitic stainless steel in acidic chloride solution, because the steel is in an active dissolution state in the solution, and cathodic polarization can prevent the SCC from occurring. It was found that the SCC of Austenitic Stainless Steel occurred, although the steel was in the anodic dissolution state and the morphology of the fractured surface was characterized by brittle cleavage. This kind of SCC cannot be reasonably explained by the passive film rupture-repassivation theory and by the hydrogen embrittlement theory. In this paper, a fracture probability competition mechanism of SCC was presented, on the basis of: the experimental results of the relationships between anodic dissolution and deformation; strain distribution measurement by Speckle Interferometry; and fractured surface observation combined with the viewpoint of ductile-brittle fracture competition. This kind of SCC mechanisms not only explain the propagation of SCC cracks, but also the crack initiation.

Key words Stainless steel Stress corrosion cracking Chloride ion Mechanism

Subject classification number TG172.5