

304 不锈钢在模拟深海和浅海环境中的应力腐蚀行为

胡建朋^{1,2}, 刘智勇^{1,2}, 胡山山^{1,2}, 李晓刚^{1,2}, 杜翠薇^{1,2}

(1. 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083;
2. 教育部腐蚀与防护重点实验室, 北京 100083)

摘要: 目的 研究 304 不锈钢在模拟深海和浅海中的应力腐蚀开裂(SCC)行为。方法 通过控制不同环境因素模拟南海某海域环境, 利用动电位扫描、交流阻抗谱、慢应变速率拉伸(SSRT)及 SEM 表面分析等手段进行研究。结果 304 不锈钢在模拟海水溶液中呈现钝化状态, 出现应力腐蚀敏感性, 且裂纹扩展方式为穿晶开裂。在深海中的 SCC 机制为氢致开裂, 浅海中的 SCC 机制主要为阳极溶解。结论 304 不锈钢在深海与浅海中的 SCC 机制不同, 但两者的 SCC 敏感性相近且相对较低, 在模拟海水环境中的应用不受海水深度限制。

关键词: 304 不锈钢; 模拟深海; 应力腐蚀

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)03-0009-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.002

Stress Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Simulated Deep and Shallow Seawater Environments

HU Jian-peng^{1,2}, LIU Zhi-yong^{1,2}, HU Shan-shan^{1,2}, LI Xiao-gang^{1,2}, DU Cui-wei^{1,2}

(1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory of Corrosion and Protection of Ministry Education, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the stress corrosion cracking (SCC) behavior of 304 stainless steel in simulated deep and shallow seawater environments. **Methods** The environment of a sea area in the South Sea was simulated by controlling different environmental factors, and potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, slow strain rate test (SSRT) and superficial analysis technique using scanning electron microscope were applied for the research. **Results** 304 stainless steel exhibited a passivation behavior in the simulated seawater solution, and showed SCC susceptibility, besides, the crack propagation mode was transgranular cracking. The SCC mechanism in shallow sea was mainly controlled by anodic dissolution, while that in deep sea was controlled by hydrogen embrittlement. **Conclusion** Although 304 showed different SCC mechanisms in simulated deep sea and shallow sea, the SCC sensitivities were close and relatively low. So the use of 304 SS in simulated seawater environment was not limited by the depth of seawater.

收稿日期: 2015-01-02; 修订日期: 2015-03-05

Received: 2015-01-02; Revised: 2015-03-05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2014CB643300); 国家自然科学基金(51471034); 北京市青年英才计划

Fund: Supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, 2014CB643300), the National Natural Science Foundation of China (51471034) and Beijing Higher Education Young Elite Teacher Project

作者简介: 胡建朋(1988—), 男, 河北人, 硕士研究生, 主要从事不锈钢深海环境应力腐蚀研究。

Biography: HU Jian-peng(1988—), Male, from Hebei, Master graduated student, Research focus: SCC of stainless steels in deep seawater environment.

通讯作者: 刘智勇(1978—), 男, 吉林人, 博士, 副教授, 主要从事金属应力腐蚀研究。

Corresponding author: LIU Zhi-yong(1978—), Male, from Jilin, Ph. D., Associate professor, Research focus: SCC of materials.

KEY WORDS: 304 stainless steel; simulated deep sea; stress corrosion

随着人们对海洋资源的不断开发利用,具有良好耐蚀性能的奥氏体不锈钢被大量应用^[1]。但在海水环境中,奥氏体不锈钢容易被 Cl⁻ 侵蚀,尤其是当存在外部应力时,还可能引起应力腐蚀开裂(SCC)^[2],例如深海环境中的管汇、轮毂、螺钉等不锈钢结构件,由于受到结构载荷、地形作用、洋流作用等外部应力而容易发生应力腐蚀,这直接威胁着材料的安全服役。目前,国内外对于不锈钢 SCC 的研究已有很多^[2-7]。Osama 等^[2]研究了 304 不锈钢在沸腾的 MgCl₂ 溶液中的 SCC 行为及机理;许淳淳等^[3]研究了不同温度下塑性变形对 304 不锈钢 SCC 的影响;刘智勇等^[4]对比研究了 H₂S 环境中两种不锈钢的 SCC 行为。但对于不锈钢在深海环境中的 SCC 机制研究相对较少^[5-7]。深海环境具有低温、低氧、高压等特点,环境复杂,这将导致不锈钢的应力腐蚀行为与浅海环境中出现较大区别^[5],因此开展奥氏体不锈钢在深海环境中的 SCC 研究具有重要意义。

本文对 304 不锈钢在模拟深海与浅海环境中的 SCC 行为与机理进行研究,以探索 304 不锈钢在模拟海水环境中发生 SCC 的敏感性及断裂特征和机理。

1 实验

实验所用试样采用 304 不锈钢板,主要成分(以质量分数计)如下:C 0.06%,Si 0.55%,Mn 0.90%,P 0.029%,S 0.017%,Ni 8.06%,Cr 18.46%,Fe 余量。试样依次用水磨砂纸逐级打磨至 2000#并抛光,酒精清洗、吹干后,用王水侵蚀,用 VHX-2000 体式显微镜观察金相组织。如图 1 所示,组织为明显的奥氏体相,且表面有少许夹杂物。电化学试样规格为 10 mm×10 mm×4 mm,在试样背部焊接铜导线,用环氧树脂封样并保留 1 cm² 工作面,将工作面用砂纸逐级打磨

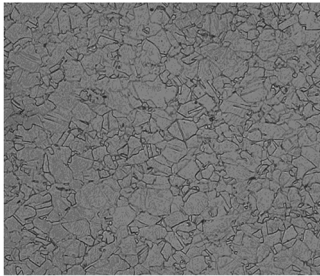


图 1 304 不锈钢的金相组织
Fig.1 Microstructure of 304 SS

至 2000#,丙酮除油、酒精清洗后,吹干保存。
根据我国南海海域环境,针对 pH 值、盐含量、压力、温度和氧含量等,建立实验室模拟环境^[7],见表 1。溶液采用 3.5% (质量分数,下同) NaCl 水溶液,由分析纯试剂和去离子水配制,pH 值用浓 NaOH 溶液调节至 7.5。高压环境通过在高压釜中充入高纯 N₂ 实现,溶液温度采用 DC-3015 型低温恒温槽控制。实验之前,向测试溶液中通入高纯 N₂ 控制溶液的初始氧含量,并采用 JPB-607A 型溶氧仪进行测定。

表 1 不同深度海水的模拟条件

Tab.1 Simulated conditions of seawater environments in different depths

模拟深度/m	温度/℃	氧含量/(mg·L ⁻¹)	静水压/MPa	pH	盐含量/%
0	25	7.0	0.1	7.5	3.5
1000	4~5	2.8	10	7.5	3.5
2000	4~5	2.8	20	7.5	3.5

电化学测试在 Princeton 公司 2273 电化学工作站上进行,选用三电极体系,以 304 不锈钢试样为工作电极,铂片电极为对电极,自制 Ag/AgCl 电极为参比电极(在实验温度范围内,其电位相比饱和甘汞电极为(-10±2) mV)。实验前,电极表面先除油,然后连接到电解池内,进行交流阻抗谱和动电位极化曲线测试。交流阻抗谱的测量在开路电位下进行,交流正弦波的幅值为 10 mV,频率扫描范围为 10⁵ ~ 10⁻² Hz。动电位极化曲线测量的扫描范围为-0.50 ~ 0.80 V (vs. OCP),扫描速率为 0.5 mV/s。

慢应变速率拉伸(SSRT)实验在美国热电公司 LF-100-201-V-304 型慢拉伸系统上进行,预浸泡 24 h 后开始拉伸,拉伸速率为 1.20×10⁻⁶ s⁻¹,实验条件按表 1 控制。拉伸试样为板状,沿轧制方向切取,尺寸如图 2 所示,每种环境对应 3 个平行试样。拉伸结束

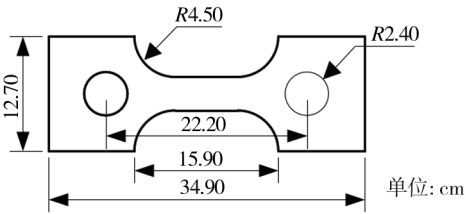


图 2 304 不锈钢 SSRT 试样尺寸
Fig.2 Dimensional drawing of 304 stainless steel SSRT specimen

后,切取待观察部位,先用丙酮清洗除油,再用除锈剂(500 mL 浓盐酸+500 mL 去离子水+3.5 g 六次甲基四铵)超声波清洗 1 min 去除腐蚀产物,用去离子水超声波清洗,最后用丙酮清洗,吹干后利用 QUAN-TA250 扫描电子显微镜对试样断口及侧面进行观察。

2 结果与分析

2.1 304 不锈钢的电化学行为分析

以 3.5% NaCl 溶液 (pH=7.5) 为母液,通过单一变量法进行极化实验:1) 改变静水压力,保持 25 ℃ 和初始氧含量 7 mg/L 不变;2) 改变温度和初始氧含量,保持静水压力 10 MPa 不变。

由图 3a 可知,不同静水压力下的极化曲线整体趋势比较吻合,自然腐蚀电位和维钝电流密度基本相同,说明静水压力对 304 不锈钢极化行为的影响不明显。但随着压力的增大,阴极极化曲线略向左偏移,这是由于高压环境促进了 Cl^- 在钢表面的吸附,导致氧的吸附点减少^[8],使其去极化过程受到轻微抑制;同时,阳极钝化区间略微变窄,点蚀击穿电位略有下

降。一般而言,较高的压力会促进 Cl^- 的活性及其在氧化膜中的穿透速率,增加钝化膜缺陷^[9],降低击穿电位。由图 3b 可知,温度和氧含量的变化对极化曲线的影响较大,提高温度和氧含量均会使极化曲线右移。这是因为氧含量的增加会促进阴极去极化过程的发生;温度的增加除了提高电化学反应速率常数外,还会通过加速氧在溶液中的扩散来促进氧的去极化反应。降低温度会抑制材料活性,提高氧含量会促进腐蚀产物的生成,这些均有利于自然腐蚀电位的正移,因此,在海洋环境中,若 304 不锈钢构件表面被海生物或污染物局部覆盖,极易发生氧浓差电池效应。另外,相比于氧含量几乎对点蚀电位的无影响,温度的降低会提高点蚀电位,扩大钝化区。这是由于 Cl^- 对钝化膜的吸附作用会随着温度降低而减弱,导致钝化膜更不易被破坏^[10]。

为了进一步了解不同因素对电化学行为的影响,在上述不同条件下测试了 304 不锈钢的交流阻抗谱,结果如图 4 所示。阻抗谱圆弧半径随着压力增加几乎不变,但随着温度与氧含量的增加而明显缩小。在不同压力、温度与氧含量下的 Nyquist 图均表现为单一容抗弧,说明这些条件的变化仅改变了体系中电极反应的速率,不改变电化学反应,影响电极表面反应

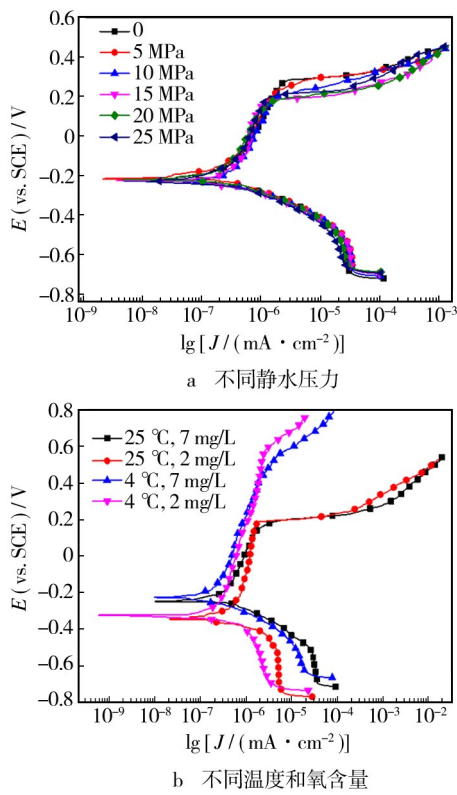


图 3 304 不锈钢在不同条件下的极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of 304 SS with different hydrostatic pressures (a) and temperature and oxygen (b)

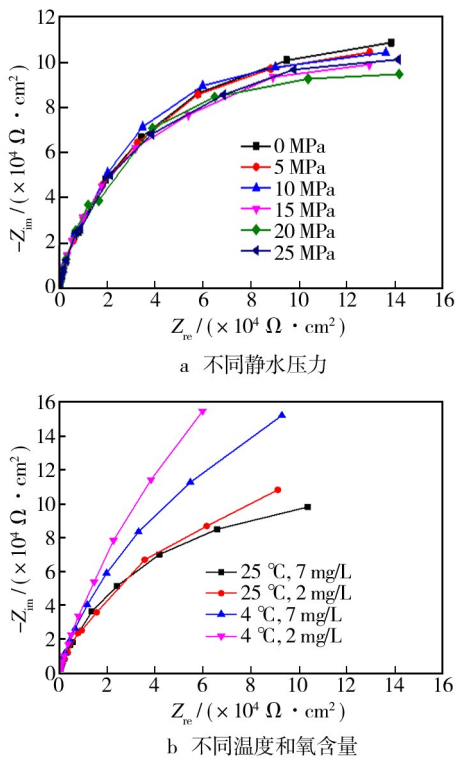


图 4 304 不锈钢在不同条件下的阻抗谱

Fig. 4 Nyquist plots of 304 SS with different hydrostatic pressures (a) and temperature and oxygen (b)

的状态变量只有电极电位 $E^{[11]}$ 。采用图 5 所示的等效电路拟合图 4b 中的阻抗谱曲线,电路中 R_s 为溶液电阻, R_t 为电荷转移电阻, Q_{dl} 为双电层电容的常相位角元件。图 4b 中由上至下条件下的电荷转移电阻 R_t 依次为 2.23×10^5 , 2.60×10^5 , 4.35×10^5 , $7.13 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 即 R_t 在温度高、氧含量高的环境中最小,反应最易进行,容易发生腐蚀,这与图 3b 中的极化曲线相吻合。

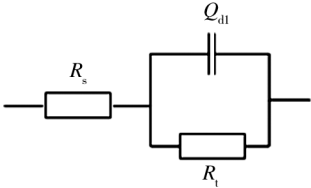


图 5 304 不锈钢在模拟海水溶液中的等效电路图
Fig.5 Equivalent circuit for 304 SS in simulated seawater solution

2.2 304 不锈钢的应力腐蚀行为

将拉伸试样分别放在空气及不同深度的模拟溶液中进行 SSRT 实验,结果如图 6 所示。总体上看,304 不锈钢在 3 种溶液环境中的断后延伸率均低于空拉后的延伸率,这说明材料在溶液中表现出一定的应力腐蚀敏感性。空拉与 1000 m 的延伸率接近且相对较高,0 m 与 2000 m 的延伸率较接近且相对较低,说明深海与浅海环境均可以提高 SCC。1000 m 的延伸率高于 2000 m,是由于前者压力较低, Cl^- 对钝化膜的破坏作用小。另外,随着模拟深度的增大,材料的断裂强度也依次上升,说明静水压力的存在会阻碍位错运动,致使材料强化。为了量化 304 不锈钢在模拟环境中的应力腐蚀敏感性,采用延伸率损失系数 I_δ 和断面收缩率损失系数 I_ψ 作为 SCC 敏感性指标: $I_\delta = (1 -$

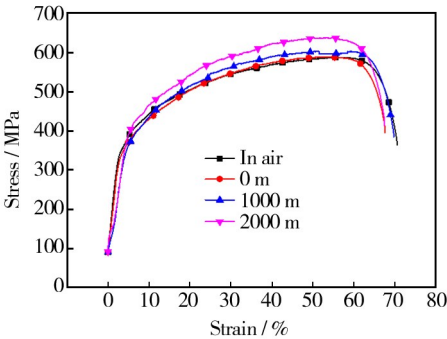


图 6 304 不锈钢在不同模拟环境中的应力应变曲线
Fig.6 SSRT curves of 304 SS in different simulated seawater environments

$\delta_s / \delta_0) \times 100\%$; $I_\psi = (1 - \psi_s / \psi_0) \times 100\%$ 。其中 δ_s 与 δ_0 分别代表溶液与空气中的延伸率, ψ_s 与 ψ_0 分别代表溶液与空气中的断面收缩率。图 7 为 I_δ 与 I_ψ 的计算结果,0 m 与 2000 m 下的 SCC 敏感性比较接近且均大于 1000 m,表明前两种环境中相对容易发生 SCC 开裂。

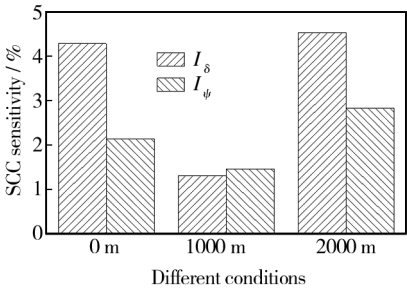


图 7 304 不锈钢在不同模拟环境中的 SCC 敏感性
Fig.7 SCC susceptibility of 304 SS in different simulated seawater environments

4 种试样拉伸完毕后,断口附近均呈现明显的颈缩现象,图 8 为 304 不锈钢在不同模拟环境中 SSRT 断口边缘的 SEM 微观形貌。由图 8 可见,304 不锈钢的断口均有不同程度的韧窝,显示出韧性断裂的特征。其中 1000 m 条件下的断口与空拉后的断口非常相似(图 8a 和图 8c),韧窝均匀细小且伴随大量微孔洞,呈现典型的韧窝-微孔型韧性断裂^[12]。0 m 条件

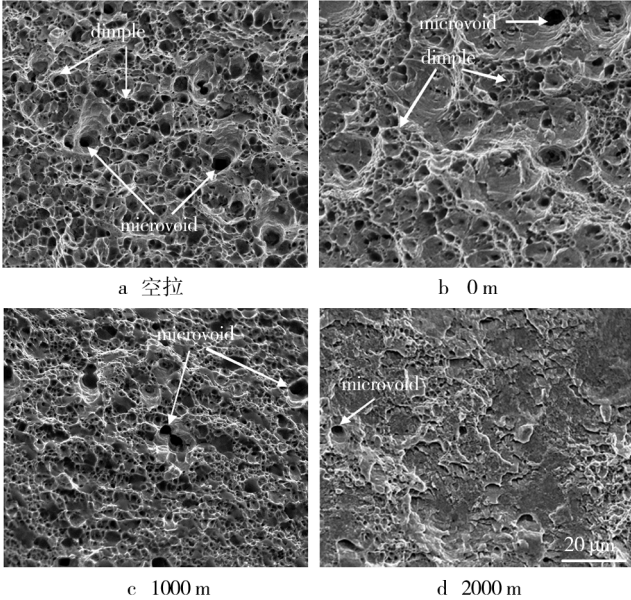


图 8 304 不锈钢在不同模拟环境中的断口 SEM 形貌
Fig.8 SEM morphologies of fractures of 304 SS SSRT samples in different simulated seawater environments: a) in air, b) 0 m, c) 1000 m, d) 2000 m

下的断口以浅韧窝为主(图 8b),相比空气中表现出一定的 SCC 敏感性,而 2000 m 条件下的断口相对平整,韧窝较少,且局部伴随着少量微孔洞,出现了河流状的脆性断裂形貌特征(图 8d)。

图 9 是 304 不锈钢在不同模拟环境中 SSRT 实验后的侧面裂纹。浅海条件下(图 9a)侧面形貌出现了微裂纹、点蚀及其引起的裂纹等特征;深海条件下(图 9b)侧面无明显的点蚀,主要为细长平直的独立裂纹,且裂纹扩展方向与外加拉应力方向垂直。图 9b 中的裂纹没有曲折状的沿晶断裂特征,主要是直线拓展,因此可以判定 304 不锈钢在模拟海水环境中发生的是应力腐蚀穿晶断裂。

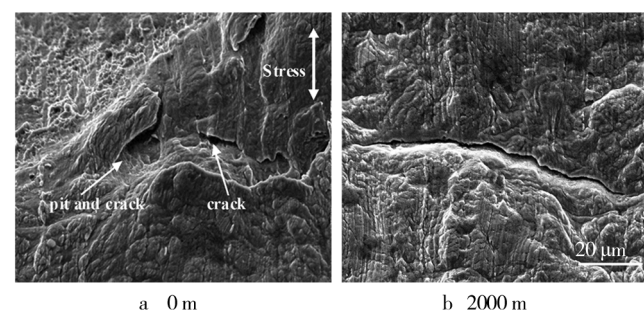
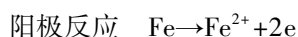
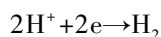
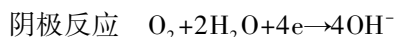


图 9 304 不锈钢在不同模拟环境中的侧面裂纹形貌
Fig. 9 Microstructures of the side crack of 304 SS SSRT samples in different simulated seawater environments: a) 0 m, b) 2000 m

3 讨论

在本实验的模拟环境中,阴、阳极发生的主要反应为:



304 不锈钢与 O_2 、 H_2O 发生反应生成的 Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 在钢表面形成钝化膜,钝化膜会保护基体、抑制阳极的氧化。在外界拉应力的作用下,钝化膜容易发生破裂, Cl^- 会穿过钝化膜加速腐蚀,阴阳极反应在膜破裂处进行。

介质环境对材料的应力腐蚀起着重要作用。由图 3 的极化曲线可知,由于浅海环境中富氧,其阴极反应主要为氧的去极化过程,且相对较高的温度会促进该反应的进行。 Cl^- 破坏钝化膜后,氧气会使 304 不锈钢形成点蚀,点蚀处易产生应力集中。应力集中引起的微裂纹容易发生阳极溶解,并捕获裂尖酸化区

产生的 $\text{H}^{[13]}$,同时 H 的存在也会加速裂纹在点蚀缺陷处的萌生拓展^[14],加速金属的阳极溶解。但考虑到浅海环境为富氧的中性环境, H 的去极化作用很弱,因此,浅海环境 SCC 机制主要是阳极溶解^[15]。在深海环境中,材料处于缺氧环境,其自然腐蚀电位低,析氢反应更容易进行,且高压促进 Cl^- 对钝化膜的破坏作用,加强 H 在钢表面的吸附和渗透^[7]。阴极反应生成的 H 渗入基体后,可能形成气团,钉扎位错使其难以滑移,主要位错在堆积源聚集融合并导致裂纹产生^[16],从而使材料脆性增大;同时 H 会向应力集中处的裂尖扩散,聚集在裂尖弹性区,有利于裂尖的溶解、开裂,促进裂纹萌生扩展^[17]。因此,深海环境主要通过 H 影响裂纹的萌生发展,而金属本身的阳极溶解并不明显,其 SCC 机制是氢致开裂^[7,14]。

材料组织也对 SCC 有较大影响。304 不锈钢为奥氏体组织,但阴极反应生成的 H 会促进奥氏体向马氏体转化^[18];另外,较大的拉伸形变量也会诱发马氏体的产生^[19]。马氏体相有利于应力腐蚀裂纹的形核,同时由于其活性比奥氏体更高,因而会被选择性优先溶解,构成应力腐蚀裂纹拓展的活性通道^[19],这些均加深了 304 不锈钢的 SCC 敏感性。

4 结论

1) 304 不锈钢在模拟海水环境中会出现应力腐蚀敏感性,且裂纹拓展方式为穿晶开裂。

2) 304 不锈钢在模拟深海和浅海环境中的 SCC 行为与介质环境有较大关系。深海中的 SCC 机制为氢致开裂,浅海中的 SCC 机制主要为阳极溶解。

参考文献

- [1] 黄桂桥. 不锈钢在海洋环境中的腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(9): 392—394.
HUANG Gui-qiao. Corrosion of Stainless Steel in Marine Environment[J]. Corrosion and Protection, 1999, 20(9): 392—394.
- [2] OSAMA M A, ROKURO N. The Stress Corrosion Cracking Behavior of Austenitic Stainless Steels in Boiling Magnesium Chloride Solutions[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 3040—3051.
- [3] 许淳淳, 张新生, 胡钢. 拉伸变形对 304 不锈钢应力腐蚀的影响[J]. 材料研究学报, 2003, 17(3): 310—314.

- XU Chun-chun, ZHANG Xin-sheng, HU Gang. Influence of Drawing Deformation on Stress Corrosion Cracking of 304 Stainless Steel[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(3): 310—314.
- [4] 刘智勇, 董超芳, 李晓刚. 硫化氢环境下两种不锈钢的应力腐蚀开裂行为[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(3): 318—323.
- LIU Zhi-yong, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang. Stress Corrosion Cracking Behavior of Two Stainless Steels in Hydrogen Sulfide Environment[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31(3): 318—323.
- [5] ZHANG T, YANG Y G, SHAO Y W, et al. A Stochastic Analysis of the Effect of Hydrostatic Pressure on the Pit Corrosion of Fe-20Cr Alloy[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 3915—3922.
- [6] BLUNDY R F, SHREIR L L. The Effect of Pressure on the Permeation of Hydrogen through Steel[J]. Corrosion Science, 1977, 17: 509—527.
- [7] 孙飞龙. X70 钢在深海环境中的腐蚀规律和应力腐蚀敏感性研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2013.
- SUN Fei-long. Corrosion Behavior and SCC Susceptibility of X70 Steel in Deep Ocean Environment [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2013.
- [8] 孙海静, 刘莉, 李瑛. 深海静水压力环境下低合金高强度钢腐蚀行为研究[J]. 电化学, 2013, 19(5): 418—423.
- SUN Hai-jing, LIU Li, LI Ying. Corrosion Behavior of a High Strength Low Alloy Steel under Hydrostatic Pressure in Deep Ocean[J]. Journal of Electrochemistry, 2013, 19(5): 418—423.
- [9] BECCARIA A M, CASTELLO G. Influence of Hydrostatic Pressure on Pitting of Aluminium in Sea Water[J]. British Corrosion Journal, 1985, 20(4): 183—186.
- [10] EZUBER H, ELHOUD A, ELSHAWESH F. A Study on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloys in Sea Water[J]. Materials & Design, 2008, 29(4): 801—805.
- [11] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- CAO Chu-nan. Principle of Corrosion Electrochemical [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [12] 束德林, 凤仪, 陈九磅. 工程材料力学性能[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- SHU De-lin, FENG Yi, CHEN Jiu-bang. Engineering Material Mechanics Performance [M]. Beijing: China Machine Press, 2005.
- [13] 刘智勇, 王长朋, 杜翠薇, 等. 外加电位对 X80 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中应力腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(11): 1434—1439.
- LIU Zhi-yong, WANG Chang-peng, DU Cui-wei, et al. Effect of Applied Potentials on Stress Corrosion Cracking of X80 Pipeline Steel in Simulated Yingtan Soil Solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(11): 1434—1439.
- [14] 郝文魁, 刘智勇, 李晓刚. 16Mn 钢及其热影响区在碱性硫化物环境中的应力腐蚀行为与机理[J]. 金属学报, 2013, 49(7): 881—889.
- HAO Wen-kui, LIU Zhi-yong, LI Xiao-gang. Stress Corrosion Cracking and Its Mechanism of 16Mn Steel and Heat-affected Zone in Alkaline Sulfide Solutions[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(7): 881—889.
- [15] DU X S, SU Y J, LI J X. Stress Corrosion Cracking of A537 Steel in Simulated Marine Environments[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 278—287.
- [16] BIRNBAUM H K, SOFRONIS P. Hydrogen-enhanced Localized Plasticity a Mechanism for Hydrogenerated Fracture [J]. Materials Science and Engineering, 1994, 176: 191—202.
- [17] 张亮, 李晓刚, 杜翠薇, 等. X70 管线钢在含 CO₂ 库勒土壤模拟溶液中的腐蚀行为[J]. 金属学报, 2008, 44(12): 1439—1444.
- ZHANG Liang, LI Xiao-gang, DU Cui-wei, et al. Corrosion Behavior of X70 Pipeline Steel in Simulated Ku'erle Soil Solution with CO₂ [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(12): 1439—1444.
- [18] PAN C, CHU W Y, LI Z B, et al. Hydrogen Embrittlement Induced by Atomic Hydrogen and Hydrogen-induced Martensites in Type 304L Stainless Steel[J]. Materials Science & Engineering, 2003, 351(1/2): 293.
- [19] 方智, 吴荫顺, 曹备, 等. 奥氏体 304 不锈钢在活化态下的应力腐蚀与马氏体相变[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1994, 14(4): 277—278.
- FANG Zhi, WU Yin-shun, CAO Bei, et al. Stress Corrosion Cracking and Martensite Phase Transformation of 304 Austenitic Stainless Steel in the Active State [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1994, 14(4): 277—278.