

低合金钢—硝酸盐溶液体系的 SCC 图

吴 荫 顺*

摘 要: 研究了低合金钢-硝酸盐溶液体系的应力腐蚀行为。测定了温度、浓度和电极电位对各种腐蚀类型及腐蚀强度的影响。建立了相应的温度-浓度-电位 SCC 图。确定了该体系的下临界电位和 SCC 敏感电位范围。讨论了采用阴极保护的可能性。

关键词: 低合金钢, 硝酸盐, 应力腐蚀, 下临界电位, SCC 图

SCC Diagram for Low Alloy Steel-Nitrate Aqueous Solution System

*Wu Yinshun**

ABSTRACT: The stress corrosion cracking (SCC) behaviour of low alloy steel in nitrate aqueous solution was investigated. The effect of temperature, medium concentration and potential on various corrosion types and their intensities was determined. The temperature-concentration-potential SCC diagram was established. The down critical potential and sensibility zone of SCC was ascertained. The applicability of cathodic protection was discussed.

KEY WORDS: low alloy steel, nitrate, stress corrosion cracking down critical potential, SCC diagram

硝酸盐水溶液可能在碳钢或低合金钢上引发应力腐蚀开裂 (SCC)。常见的实例如以硝酸盐为原料或产品的化工厂或化肥厂中的反应釜^[1]；硝酸盐肥料对地下管线的作用^[2]；含 NO_x 冷凝液对冶金厂热风炉的腐蚀^[3~5]等。

一些研究者认为，燃料中的氮和空气中的氧与水分在热风炉高温下形成了 NO_x，继而生成硝酸或硝酸盐，并冷凝在壳壁处。同时，燃烧脉动使壳板和钢管承受着脉动的拉伸应力，并与热风炉加工应力、焊接残余应力一起和硝酸盐溶液的共同作用下，使壳板和钢管产生了应力腐蚀开裂。

1990-04-12 收稿

* 表面科学与腐蚀工程系 (Dept. of Surface Sci. and Corro. Eng.)

为了透彻地了解低合金钢在硝酸盐溶液体系中的SCC行为, 研究其发生和发展的规律, 探索有效的防止措施, 本文研究了温度、硝酸盐浓度和电极电位对该体系 SCC 行为规律的影响, 并据此作出了相应的温度-浓度-电位SCC图。

1 实验方法

试验采用 15Mo3 低合金钢 (0.33%Mo) 制作试样。为避免机械加工可能引起的缺口效应, 预先在磷酸-铬酸溶液中对试样的试验标距部位电解抛光, 以获得均匀光洁的表面。

由化学纯硝酸钠和蒸馏水配制的摩尔浓度分别为 0.1、0.3、1.0 和 5.0 mol/l 的硝酸钠溶液, 用作试验溶液。试验温度为 25、50、75 和 90°C。采用慢应变速率应力腐蚀试验机, 十字头恒速为: $v = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mm/s}$ 。自制的玻璃极化池可在慢拉伸试验过程中作电化学极化和测量 (图 1)。

除了测定慢拉伸试验的断裂寿命外, 还通过金相观察, 确定腐蚀类型以及最大裂纹深度或全面腐蚀的侵蚀深度, 还进行了扫描电镜观察和电化学测量。

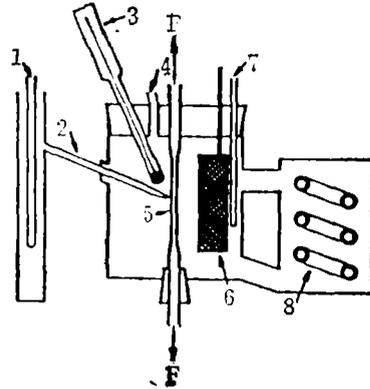


图 1 极化池示意图

Fig.1 Schematic of test cell for CERT

1. 盐桥; 2. 毛细管; 3. 触点温度计; 4. 通气孔; 5. 试样; 6. 辅助电极; 7. 温度计; 8. 加热器

2 实验结果

2.1 断裂时间-电位曲线

在慢拉伸试验中, 系统地改变温度、介质、浓度和电极电位等参数。全部试验一直拉伸到试样断裂。图 2 和图 3 分别示出了在 5.0 mol/l NaNO_3 溶液中不同温度及 90°C 下和不同介质浓度条件下的断裂时间 τ 与电极电位 U_H 的依从关系。在阳极性电位范围中, 断裂时间随电位正移而明显下降。在阴极性电位范围中则呈现出一个断裂时间最大值。

2.2 腐蚀类型

根据断裂试样的金相观察确定腐蚀类型。在本文研究的腐蚀体系中, 随温度、介质浓度和电极电位的变化, 产生的腐蚀类型有: “不腐蚀”、“应力腐蚀开裂 (SCC)”、“应变-晶间腐蚀开裂 (ϵ -IGC)”、“全面腐蚀 (GC)”和“局部坑蚀 (LPC)”等, 依次示于图 4。

2.3 腐蚀强度-电位依从关系

对在特定温度和介质浓度条件下断裂试样测定的腐蚀强度相对于试验电极电位作图 (图 5)。腐蚀强度指应力腐蚀开裂或应变-晶间腐蚀开裂的裂纹长度, 也指全面腐蚀或局部坑蚀等耗损型腐蚀的侵蚀深度。结果清晰地表明, 随电极电位不同, 腐蚀类型和强度都将发生急剧变化。

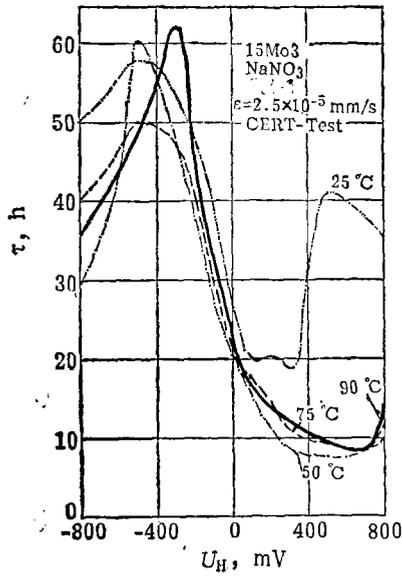


图2 不同温度的断裂时间-电位曲线
(5.0mol/1NaNO₃)

Fig.2 Breaking time-potential curves at various temperatures

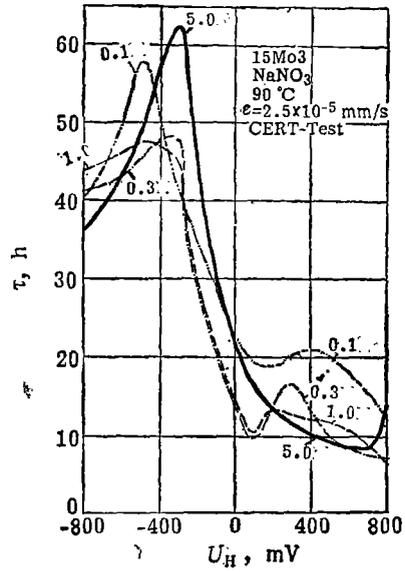


图3 不同NaNO₃浓度中的断裂时间-电位曲线
(曲线单位: mol/l)

Fig.3 Breaking time-potential curves in NaNO₃ solution of various concentration (Unit: mol/l)

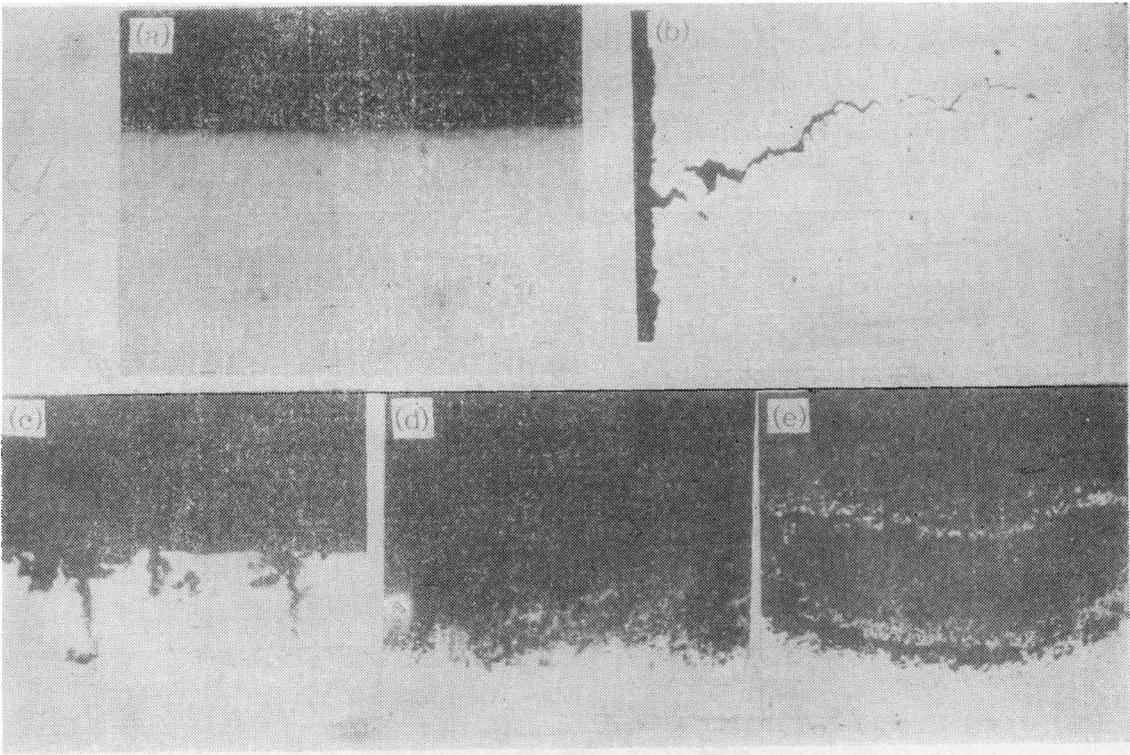


图4 腐蚀类型

(a)不腐蚀; (b)沿晶界应力腐蚀开裂; (c)应变-晶间腐蚀开裂; (d)全面腐蚀; (e)局部坑蚀

Fig.4 Types of corrosion

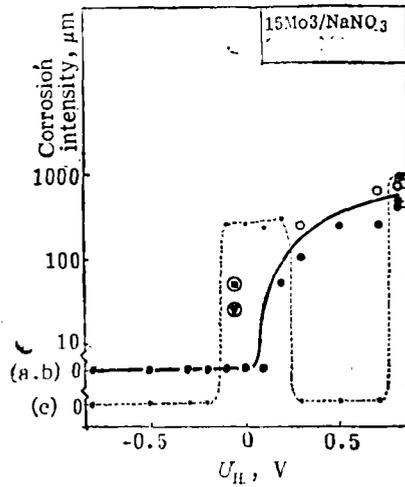


图5 腐蚀强度-电位依从关系(5.9mol/l, 90°C)

Fig.5 The relationship of corrosion intensity with potential (5.9mol/l, 90°C)

2.4 温度-浓度-电位SCC图

把各种温度-浓度-电位条件下确定的腐蚀类型绘制在指定浓度条件下的温度-电位图上(图6)和指定温度条件下的浓度-电位图上(图7)。从这两种腐蚀类型图上可以清晰地看出该体系SCC敏感的温度-浓度-电位条件组合以及产生其它腐蚀类型的条件组合。随条件组合不同,一般可划分为4个区域:不腐蚀、SCC(包括 α -IGC)、耗损型腐蚀(包括全面腐蚀、选择性晶粒腐蚀、坑蚀)及钝化。

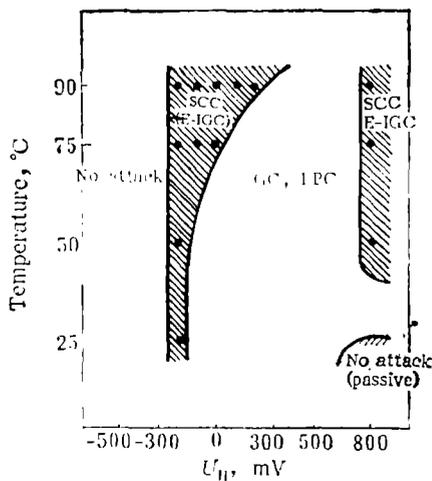


图6 恒定浓度的温度-浓度-电位SCC图
(15Mo3/NaNO₃)

Fig.6 The Temperature-potential SCC diagram at constant concentration

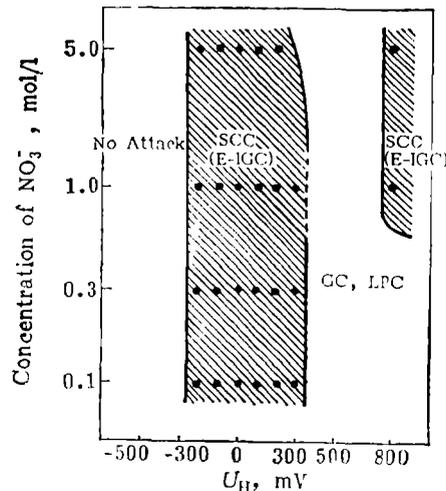


图7 恒温的温度-浓度-电位SCC图
(15Mo3/NaNO₃, 90°C)

Fig.7 Concentration-potential SCC diagram at constant temperature

3 讨 论

3.1 温度、浓度与电极电位的影响

低合金钢-硝酸盐溶液体系可能产生各种腐蚀类型。随温度、浓度或电位变化,可从一种腐蚀类型转变为另一种腐蚀类型,有时可能共存几种腐蚀类型。随温度或浓度提高,将使腐蚀强度增大,并使SCC敏感区扩大。温度的影响比浓度更大。在高电位条件下,随温度或浓度提高还可发生腐蚀类型转变,如从钝化状态转变为全面腐蚀或局部坑蚀类型,或进而转变为SCC类型。

随电极电位从自然腐蚀电位正移,将发生SCC类型向全面腐蚀或局部坑蚀类型转变,或进而在高电位处转变为钝化状态,或重新又转变为SCC类型。电极电位对腐蚀类型和强度的影响比温度和浓度更重要、更显著。

温度和浓度对该腐蚀体系的影响符合化学反应动力学规律。电极电位的变化将影响到材料表面腐蚀产物膜或钝化膜的形成、腐蚀电池构成及应力的协同作用,进而影响到腐蚀机制等,从而产生了腐蚀类型的转变与共存。

3.2 临界电位与敏感电位范围

从温度-浓度-电位SCC图(图6和图7)以及腐蚀强度-电位曲线可见,该腐蚀体系存在着一个界限分明的下临界电位,低于此电位将不发生腐蚀,高于此电位将发生SCC或其它类型腐蚀。作者先后研究过多种低合金钢在硝酸盐溶液中的SCC行为,均证明存在着一个特征的下临界电位,一般在 -200 至 -300mV_{H} 范围内。

实验结果还证明,硝酸盐溶液中的低合金钢在某些温度-浓度组合条件下于某些电位范围中,对SCC是非常敏感的,即在温度-浓度-电位SCC图中存在着确定的SCC敏感电位范围。

因此,采取某种防腐蚀措施,把材料的电极电位控制在SCC图上某些对SCC不敏感的区域,或者低于下临界电位而处于不受腐蚀的区域,就有可能控制或防止SCC的发生和发展。阴极保护可能是该腐蚀体系的一种有效的防止SCC的防护措施(见图2和图3)。

3.3 多种腐蚀类型共存与转变机制

各种腐蚀类型的作用机制不同。在该腐蚀体系中有多种腐蚀类型共存与转变,说明同时存在着几种机制。随条件不同,各种机制竞争作用的结果将表现为不同的腐蚀类型与强度。随电位从自然腐蚀电位正移,材料表面开始产生了腐蚀产物膜,这时全面腐蚀反应速度不大,在膜和外应力协同作用下产生了应力腐蚀开裂。随电位进一步正移,腐蚀反应速度加剧,不同机制竞争作用的结果,抑制了应力腐蚀过程,从而转变为强烈的全面腐蚀或局部坑蚀。但在更高的电位处,由于材料表面产生了钝化膜而抑制了腐蚀反应过程,不稳定的钝化膜又导致明显的SCC类型。

这也证明了各种机制的共同点——都具有电化学机理本质。加之,从扫描电镜观察结果可清楚地看到一些呈45度的滑移线,可以认为该腐蚀体系的SCC过程遵从电化学溶解-滑移机制。

4 结 论

(1) 建立了低合金钢-硝酸盐溶液体系的温度-浓度-电位 SCC图, 从中可以清楚地识别不同腐蚀类型的存在区域: 不腐蚀、应力腐蚀、全面腐蚀等。

(2) 证明并确定了, 该体系存在着一个SCC敏感性的下临界电位和SCC敏感电位范围。

(3) 温度和介质浓度明显地影响着沿晶应力腐蚀开裂的强度和存在范围, 而电极电位则有更为强烈的影响。

(4) 采用阴极保护防止该体系的SCC破坏是可能的。

致谢: 西德亚琛工业大学冶金研究所W·达尔教授和曼内斯曼研究所W·施文克教授在本文的研究过程中给予了真诚的指导, A·布宁先生为作者的研究工作提供了无微不至的帮助, 谨表致谢。

参 考 文 献

- 1 Nürnberg U. *Arch Eisenhüttenwes*, 1973; 44(10):775
- 2 Schwenk W, *gfw Gas/Erdgas*, 1982; 123(4):158
- 3 Friehe W, et al. *Stahl und Eisen*, 1975; 95(17):789
- 4 Bühler H-E, et al. *Stahl und Eisen*, 1975; 95(17):797
- 5 Bühler H-E, et al. *Stahl und Eisen*, 1976; 96(7):329
- 6 Bühler H-E, et al. *Stahl und Eisen*, 1976; 96(7):333
- 7 Lennartz G, et al. *Stahl und Eisen*, 1979; 99(7):24
- 8 Smith M O. *Ironmaking Proceedings*, Washington, 22—26 March 1980; 39:450
- 9 Yamaka T, et al. *Ironmaking Proceeding*, Washington, 22—26 March 1980; Vol. 39:457
- 10 Wu Y S, et al. *Seminar der Werkstoffwissenschaften*, Bonn, W. Germany, 20—21 September 1986; 97
- 11 Wu Y S. *Arbeitsbericht*, Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen, W. Germany, 25 September, 1986