

Journal of Electrochemistry

Volume 9 | Issue 3

2003-08-28

Corrosion Fatigue and Dynamic Strain Aging of Duplex Stainless Steel in Aqueous solution

Chuan-Ming Tseng

I-Hsuang Lo

Wen-Ta Tsai

Recommended Citation

Chuan-Ming Tseng, I-Hsuang Lo, Wen-Ta Tsai. Corrosion Fatigue and Dynamic Strain Aging of Duplex Stainless Steel in Aqueous solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(3): 265-271.

DOI: 10.61558/2993-074X.1514

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss3/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)03-0265-07

双相不锈钢在水溶液中之腐蚀疲劳 与动态应变时效

曾传铭,罗亦旋,蔡文达*

(成功大学材料科学及工程系,台湾 台南 70101)

摘要: 本研究主要探讨 22%Cr 双相不锈钢在含氯离子水溶液中之腐蚀疲劳裂缝成长行为,以及在慢应变速率拉伸试验过程中所发生的动态应变时效现象。同时以 316L 沃斯田体系不锈钢及 430 肥粒体系不锈钢作为比较,藉以探讨不同晶体结构对腐蚀疲劳及动态应变时效行为的影响。实验结果显示,在 80°C, 3.5 wt % NaCl 水溶液中,3 种不锈钢并未发生应力腐蚀破裂,但其中 316L 沃斯田体系不锈钢及 22%Cr 双相不锈钢却发生动态应变时效,且动态应变时效的发生与温度、应变速率及沃斯田体相的组织有关。在 NaCl 水溶液中,采用预裂试片量测疲劳裂缝生长速率,其结果表明,430 肥粒体系不锈钢之疲劳裂缝生长速率最快,而氢脆是加快裂缝生长速率的主因,就双相不锈钢而言,腐蚀疲劳裂缝的生长主要与该不锈钢所含之肥粒体相的氢脆现象有关。

关键词: 双相不锈钢;腐蚀疲劳破裂;动态应变时效;应力腐蚀破裂;氢脆

中图分类号: TG 171

文献标识码: A

在含氯离子的介质中,双相不锈钢较之单相沃斯田体系不锈钢具有较佳的抗应力腐蚀破裂(SCC)能力^[1~3],而应力腐蚀破裂抵抗能力的改善,主要原因即在于双相不锈钢中肥粒体的增加。此外,双相不锈钢在含氯离子介质中,其 SCC 的发生与孔蚀^[4,5]或者两相中的选择性溶解^[4,6]有关。Tsai 等^[4]提出,对 2205 双相不锈钢在 90°C, 26 wt % 的 NaCl 溶液中,其孔蚀将促使 SCC 成核而且肥粒体相的选择性溶解也会加速 SCC 的传播。关于双相不锈钢之疲劳破裂性探讨,Magnin 等^[7]指出,在低应变振幅下,疲劳裂缝起始于沃斯田体相;而在高应变振幅下,疲劳裂缝则起始于肥粒体相,可见两相组织对双相不锈钢疲劳裂缝的起始位置扮演了不同角色,而对于疲劳裂缝的生长,其两相组织的角色如何,更是值得探讨的课题。Krishnan^[8]在研究 Zeron 100 于 3.5 wt % NaCl 水溶液中之腐蚀疲劳裂缝生长行为,发现双相不锈钢的腐蚀疲劳裂缝生长乃系由于肥粒体相的氢脆而促成裂缝长度延伸。但因为双相不锈钢中沃斯田体相及肥粒体相的机械及电化学性质有所不同,所以对于环境诱发破裂机构的探讨,仍是相当复杂且富有挑战性的问题。本研究尝试以 361L 沃斯田体系不锈钢以及 430 肥粒体系不锈钢作为对照,探讨不同晶体结构对双相不锈钢在 80°C, 3.5 wt % NaCl 水溶液中的腐蚀疲劳裂缝生长以及

收稿日期:2002-12-14

* 通讯联系人, Tel:(866) 2757575 ext 62927, E-mail:wtsai@mail.ncku.edu.tw

应力腐蚀破裂的影响.

1 实验方法与步骤

1.1 实验材料

22%Cr 双相不锈钢(Fe-22 Cr-5.8 Ni-3.1 Mo-0.174 N-0.023 C),316L 沃斯田体系不锈钢(Fe-16.8 Cr-11.9 Ni-1.88 Mo-0.025 C)以及430 肥粒体系不锈钢(Fe-16.8 Cr-0.2 Ni-0.012 N-0.085 C)均由中钢公司提供. 试验前,3 种材料先分别进行固溶热处理. 热处理条件为: 22%Cr 双相不锈钢和 316L 不锈钢于 1100 ℃下持温 30 min, 然后水淬; 430 不锈钢于 800 ℃下持温 8 h, 而后水淬.

1.2 腐蚀疲劳裂缝生长试验

经固溶热处理后的实验材料, 依 ASTM E647-93 规范所示, 制成裂缝生长平面为 L-T 方向的简约拉伸试片(compact tension specimen, CTS). 腐蚀疲劳试验采用 Instron 8511 型疲劳试验机, 以正弦波函数负荷的控制方式进行, 最大荷重 850 kg, 荷重比为 0.1, 负荷频率为 1 Hz, 测试的溶液为 80 ℃, 3.5 wt % NaCl 水溶液. 试验时以 LVDT 量取裂缝开口位移, 并由计算机软件记录周期数(N), 及每周期之最大及最小荷重和最大及最小开口位移. 其后根据破坏力学公式计算裂缝长度(a), 应力强度因子范围(ΔK)随周期数变化关系, 进而求得疲劳裂缝生长

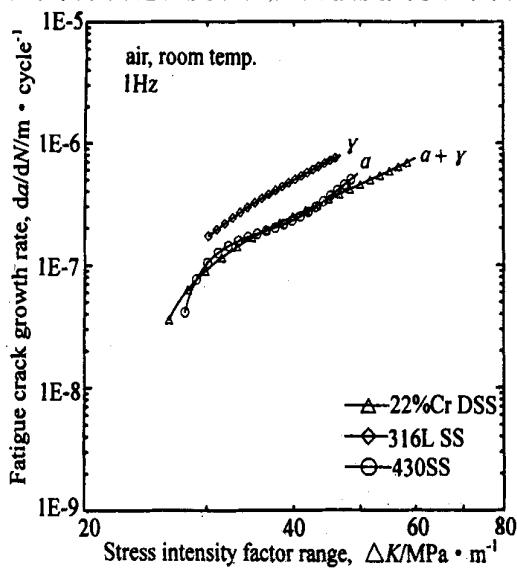


图 1 3 种不锈钢在空气中, 负荷频率为 1 Hz 下, 疲劳裂缝生长速率与应力强度因子范围的关系曲线

Fig. 1 Fatigue crack propagation rates in 22% Cr DSS, 316L SS and 430 SS in air at a frequency of 1 Hz

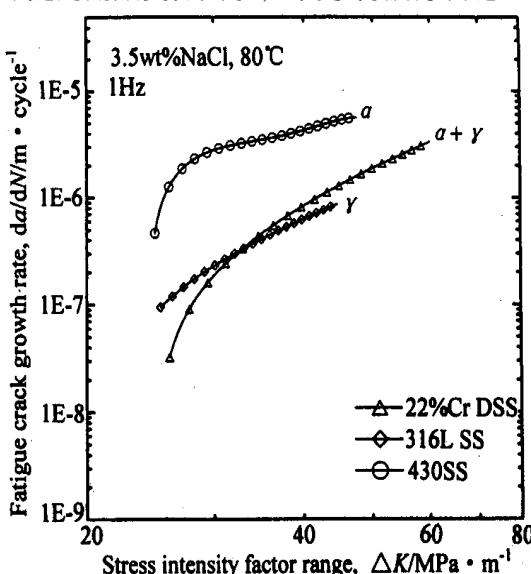


图 2 3 种不锈钢在 80 ℃, 3.5 wt % NaCl 水溶液中, 负荷频率为 1 Hz 下, 疲劳裂缝生长速率与应力强度因子范围的关系曲线

Fig. 2 Fatigue crack propagation rates in 22% Cr DSS, 316L SS and 430 SS in 3.5 wt % NaCl solution at 80 ℃, 1 Hz

速率($d\alpha/dN$)与应力强度因子范围的关系曲线。以SEM观察腐蚀疲劳试验后破断面之微观组织,并利用EDS分析破断表面成分,藉以评估腐蚀疲劳破裂生长机制。

1.3 慢应变速率拉伸试验

将经固溶热处理后的实验材料,加工成圆柱形荷重轴,其平行于轧延方向之直径为1 cm,标距位置长24 mm,直径4 mm。测试溶液为80 ,3.5 wt % NaCl水溶液,拉伸应变速率为 $4.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。最后,利用SEM观察试片拉伸破断之破断面形态。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀疲劳裂缝生长试验结果

图1为22%Cr双相不锈钢等3种不锈钢在空气中负荷频率为1 Hz时,疲劳裂缝生长速率与应力强度因子范围的关系曲线。结果显示:对22%Cr双相不锈钢与430肥粒体系不锈钢而言,其疲劳裂缝生长速率接近,而316L沃斯田体系不锈钢则较前二者约高2倍。图2为该3种不锈钢在80 ,3.5 wt % NaCl水溶液中,负荷频率为1 Hz时,疲劳裂缝生长速率与应力强度因子范围的关系曲线。由图可见,22%Cr双相不锈钢与316L沃斯田体系不锈钢的腐蚀疲劳裂缝生长速率接近,而430肥粒体系不锈钢其腐蚀疲劳裂缝生长速率却高出前二者甚多,说明其在含氯离子环境中的抗腐蚀疲劳裂缝生长能力较之其它两种不锈钢均差。

图3示出上述3种不锈钢在80 ,3.5 wt % NaCl水溶液中的腐蚀疲劳破裂形态。如图,对430肥粒体系不锈钢(图3(a)),其腐蚀疲劳破裂属于劈裂状脆性破裂(cleavage-like brittle fracture),并在劈裂面上出现脆性的疲劳隆纹。一般而言,体心立方(BCC)的金属或合金,其抗氢脆能力会较面心立方

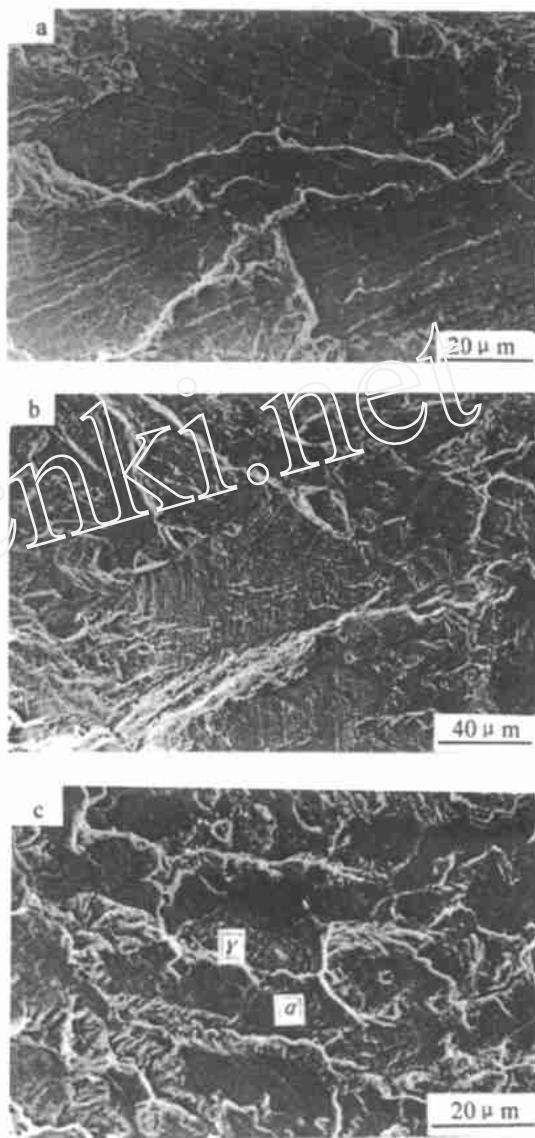


图3 430 SS(a),316L SS(b)和22%Cr DSS(c)3种不锈钢在80 ,3.5 wt % NaCl水溶液中,负荷频率为1 Hz下,经疲劳试验后之疲劳裂缝破断面微观组织

Fig. 3 SEM micrographs of the fractured surface after fatigue tests in 3.5wt % NaCl solution at 80 1 Hz. (a) 430 SS, (b) 316L SS and (c) 22%Cr DSS

(FCC) 的低些^[9]。430 不锈钢乃是 BCC 结构的肥粒体相组织,故容易因氢脆效应而发生劈裂状脆性破裂,并因此而导致具有较高的腐蚀疲劳裂缝生长速率。从图 3(c)看出,在 NaCl 水溶液中,22%Cr 双相不锈钢的腐蚀疲劳破断面同时呈现两种破裂形态,一为延性的撕裂状破裂,另一为与 430 肥粒体系不锈钢相似的劈裂状脆性破裂。在 NaCl 水溶液中,双相不锈钢的疲劳裂缝生长速率较之空气中的高出 4~5 倍,这可能与双相不锈钢中肥粒体相所发生劈裂状脆性破裂有关。Krishnan^[8]研究了 Zeron 100 于 3.5wt% NaCl 水溶液中之腐蚀疲劳裂缝生长行为,同样发现双相不锈钢的腐蚀疲劳裂缝的生长,主要是由于氢脆造成的肥粒体相脆性破裂所致。由此而言,对 22%Cr 双相不锈钢,其在 NaCl 水溶液中腐蚀疲劳裂缝生长速率的增加,亦同样是因为氢脆所诱发的肥粒体相之劈裂状脆性破裂造成的。

2.2 慢应变速率拉伸试验结果

图 4 示出上述 3 种不锈钢在空气中及在 80℃,3.5wt%NaCl 水溶液中,经慢应变速率拉伸试验后之应力与延伸率的变化关系。如图可见:空气中,双相不锈钢具有较高的拉伸强度以及适中的延伸率,而 316L 沃斯田体系不锈钢的拉伸强度则略高于 430 肥粒体系不锈钢,且具有较高的延伸率。Pickering^[10]曾指出不锈钢的强度与其叠差能 (stacking fault energy, SFE) 有关,SFE 与不锈钢合金组成关系可表示为:

$$\text{SFE/ mJ} \cdot \text{m}^{-2} = 25.7 + 2(\% \text{Ni}) + 410(\% \text{C}) - 0.9(\% \text{Cr}) - 77(\% \text{N}) - 13(\% \text{Si}) - 1.2(\% \text{Mn}) \quad (1)$$

就本研究的 22%Cr 双相不锈钢,316L 沃斯田体系不锈钢及 430 肥粒体系不锈钢而言,其 SFE 值分别为 2.9,35.9 及 37.3。SFE 值越低表示因叠差所造成部分差排对的距离越宽广,使得后续形成的差排要越过滑移更加困难,材料的拉伸强度会因此而提高。此处 22%Cr 双相不锈钢的 SFE 较低,故其拉伸强度为最高,其余二者的 SFE 值接近,即其拉伸强度相差不多。

上述 3 种不锈钢在 80℃,3.5wt%NaCl 水溶液中的拉伸强度及其延伸率的变化趋势与在空气中的大体相似。但进一步比较两者的差异便可发现:对双相不锈钢和 316L 沃斯田体系不锈钢,其拉伸强度比在空气中的约下降 6%~10%,而 430 肥粒体系不锈钢的强度则几乎不变。就延伸率而言,以 316L 沃斯田体系不锈钢下降(13%)最甚,而双相不锈钢及 430 肥粒体系不锈钢的延伸率变化不大。由此可知,在 80℃,3.5wt%NaCl 水溶液中,为抵抗由于环境因

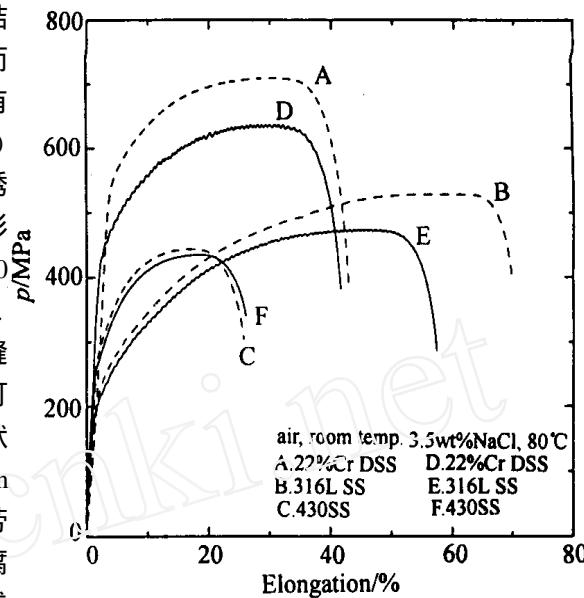


图 4 22%Cr DSS,316L SS 和 430 SS 3 种不锈钢在室温空气中及在 80℃,3.5wt%NaCl 水溶液中,经慢应变速率拉伸试验后之应力与延伸关系图

Fig. 4 Stress-elongation curves for 22%Cr DSS,316L SS and 430 SS in air at room temp. or in 3.5 wt% NaCl solution at 80

子所造成的材料强度及延性的退化之能力,以肥粒体系不锈钢较佳,双相不锈钢次之,而沃斯田体系不锈钢则最差。

图5示出上述3种不锈钢在80℃,3.5 wt % NaCl水溶液中,经慢应变速率拉伸试验后其破断面之微观组织。如图可见,3种不锈钢的破断面微观组织几乎与在空气中的差异不大,皆呈现颈缩(necking)伴随杯锥状(cup-and-cone)的破断模式,且在破断的区域可以观察到延性破坏之韧窝状(dimple)特征。由此可知,3种不锈钢在80℃,3.5 wt % NaCl水溶液的条件下并无明显的应力腐蚀破裂发生,但据图4拉伸曲线则可发现,对双相不锈钢及316L沃斯田体系不锈钢,其拉伸强度皆有下降的趋势,且由拉伸曲线上可清楚观察到过了降伏点以上有锯齿状的抖动,而造成此种现象的发生是否与材料,溶液温度或氯离子有关,有待进一步的探讨。

图6为双相不锈钢在空气中(室温及80℃)以及80℃,去离子水和80℃,3.5 wt % NaCl水溶液中,经慢应变速率拉伸试验后,其应力与延伸率的变化关系。图中显示:于80℃,不论是在空气,去离子水或氯化钠水溶液中,双相不锈钢的拉伸强度皆会下降,且其变化曲线部分出现锯齿状的抖动,表明此时的环境因子仅有温度能对拉伸曲线产生较大影响。拉伸曲线上出现不均匀的塑性变形现象一般称之为动态应变时效(dynamic strain aging, DSA),造成此现象的主要原因是差排与溶质原子扩散之交互作用。而通常,在适当的温度及应变速率之下,于含有较多格隙原子的合金中较易发生DSA^[11,12]。在本研究中,主要发生DSA的有沃斯田体相的316L不锈钢和22%Cr双相不锈钢,其可能的解释当归咎于沃斯田体相的FCC结构可以固溶大量的格隙原子,譬如碳及氮原子等。Tsuzaki等人^[13]曾提及304沃斯田体不锈钢在拉伸应变速率1.7×

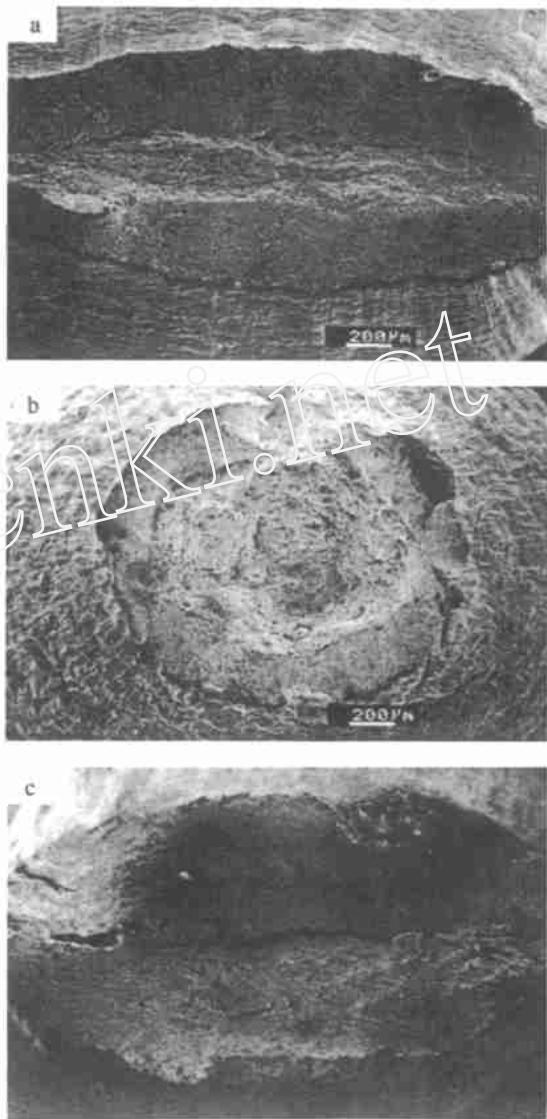


图5 22%Cr DSS(a),316L SS(b)和430 SS(c)3种不锈钢在80℃,3.5wt % NaCl水溶液中,经慢应变速率拉伸试验后其破断面之SEM微观组织

Fig. 5 SEM fractographs of the fractured specimens after SSRT in 3.5wt % NaCl solution at 80℃, at a strain rate of $4.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. (a) 22%Cr DSS, (b) 316L SS and (c) 430 SS

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

10^{-2} s^{-1} 下,发生 DSA 的温度大约在 600~700 之间;而当拉伸应变速率下降至 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时,发生 DSA 的温度则为 500~700。本研究发现 316L 沃斯田体系不锈钢及双相不锈钢在 80 , 3.5 wt % NaCl 水溶液中,其拉伸曲线出现锯齿状的抖动,最主要原因是因拉伸应变速率较低 ($4.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) 所致。

3 结 论

1) 在 80 , 3.5 wt % NaCl 水溶液中, 22 %Cr 双相不锈钢, 361 沃斯田体不锈钢和 430 肥粒体系不锈钢等 3 种不锈钢均未发生应力腐蚀破裂,但其中前二者却发生动态应变时效。

2) 上述水溶液中, 腐蚀疲劳生长速率以 430 肥粒体系不锈钢为最高, 而其腐蚀疲劳破裂主要乃因氢脆造成的脆性破裂所致。对 22 %Cr 双相不锈钢而言, 其腐蚀疲劳裂纹的生长主要与肥粒体相的氢脆现象有关。

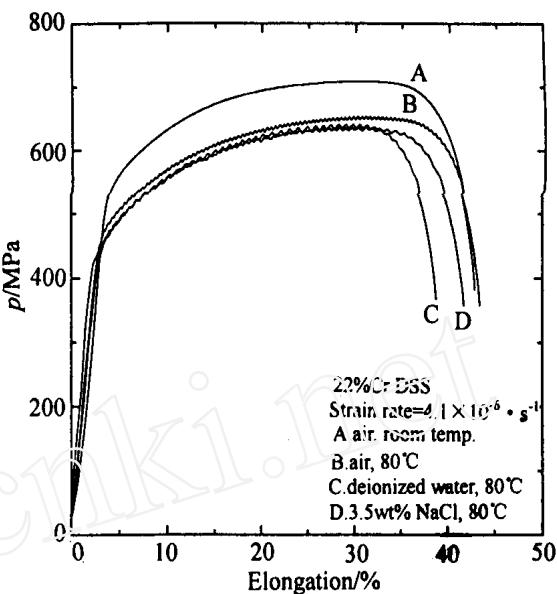


图 6 22 %Cr 双相不锈钢在空气中(室温及 80)以及 80 ,去离子水和 80 ,3.5 wt % NaCl 水溶液中,经慢应变速率拉伸试验后之应力与延伸率关系图

Fig. 6 Stress-elongation curves for 22 %Cr DSS in air at room temperature or 80 , and in deionized water or in 3.5wt % NaCl solution at 80 , strain rate of $4.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Corrosion Fatigue and Dynamic Strain Aging of Duplex Stainless Steel in Aqueous solution

Chuan-Ming Tseng, I-Hsueh Lo, Wen-Ta Tsai *

(Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University,
Tainan 70101, China)

Abstract: The corrosion fatigue and dynamic strain aging behaviors of 22 %Cr duplex stainless steel (DSS) in sodium chloride solutions were investigated. Austenitic 316L SS and ferritic 430 SS were also used in this study for a comparison. The experimental results showed that no stress cor-

rosion cracking (SCC) occurred in all these SSs tested in 3.5wt % NaCl solution at 80 °C. However, dynamic strain aging (DSA) occurred in 316L austenitic SS and 22 %Cr DSS during slow strain rate testing (SSRT) in this solution. The occurrence of DSA was dependent on solution temperature, strain rate and the presence of austenitic phase. The corrosion rate of fatigue crack growth (FCG) in 3.5wt % NaCl solution was found to be the highest for 430 ferritic SS. The high FCG rate in 430 SS was associated with brittle failure caused by hydrogen embrittlement. For 22 %Cr DSS, accelerated FCG in NaCl solution was attributed to hydrogen embrittlement of the constituent ferrite phase.

Key words: Duplex stainless steel, Corrosion fatigue, Dynamic strain aging, Stress corrosion cracking, Hydrogen embrittlement

References :

- [1] Nilsson J O. Overview-super duplex stainless steels[J]. Materials Science and Technology, 1992, 8(8) :685.
- [2] Davison R M, Redmond J D. A guide to using duplex stainless steels[J]. Materials and Design, 1991, 12(4) :187.
- [3] Sedriks A J. New stainless steels for seawater service[J]. Corrosion, 1989, 45(6) :510.
- [4] Tsai W T, Chen M S. Stress corrosion cracking of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2000, 42:545.
- [5] Miyasaka A, Kanamara T, Ogawa H. Corrosion performance and application limits of corrosion-resistant alloys in oilfield service[J]. Corrosion, 1996, 52(3) :592.
- [6] Latinen A, Hänninen H. Chloride-induced stress corrosion cracking of powder metallurgy duplex stainless steel [J]. Corrosion, 1996, 52(4) :295.
- [7] Magnin T, Lardon J M, Condrense L. A new approach to low cycle fatigue behaviour of a duplex stainless steel based on the deformation mechanisms of the individual phase[Z]. In: H. D. Solomon, G. R. Halford, L. R. Kaisand and B. N. Leis, Low Cycle Fatigue, ASTM STPP 942, PA:ASTM, 1994:812.
- [8] Krishnan K N. Mechanism of corrosion fatigue in super duplex stainless steel in 3.5 percent NaCl solution [J]. International Journal of Fracture, 1997, 88:205.
- [9] Bond A P, Dundas H J. Stress corrosion cracking of ferritic stainless steels, In: R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. McCright, J. E. Slater, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloy[S]. Houston, TX:NACE, 1997:1 136.
- [10] Pickering F B. Physical metallurgical development of stainless steels[Z]. In: G. L. Dunlop, Stainless Steels '84, U K: The Institute of Metals, 1985:12.
- [11] A Van Den Beukel. On the mechaism of serrated yielding and dynamic strain aging[J]. Acta Metallurgica, 1980, 28:965.
- [12] L. H. de Almeida, May I L, Emegdio P R O. Mechanistic modeling of dynamic strain aging in austenitic stainless steel[J]. Materials Characteristic, 1998, 41:137.
- [13] Tsuzaki K, Hori T, Maki T, et al. Dynamic strain aging during fatigue deformation in type 304 austenitic stainless steel[J]. Materials Science and Engineering, 1983, 61:247.