

残余应力与电极电位之间的关系

何崇斌

(西北大学 电子科学系, 陕西 西安 710069)

摘要:结合电化学原理,从实验的角度分析论证了残余应力与电极电位之间的对应关系,旨在为应力腐蚀的纵深研究和开拓新的应力测试方法做一点尝试。

关键词:残余应力;电极电位;应力松弛

中图分类号:O646.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274X(2002)03-0245-02

金属构件通常是处在受力状态下的。这种受力工件浸在腐蚀介质(如海水、酸碱液等)中时,其应力分布将会怎样变化?应力与电极电位之间有何种关系呢?

本文结合电化学原理,分析论证了残余应力与电极电位之间的对应关系,旨在探讨应力腐蚀的纵深研究和开拓新的应力测试方法。

1 基本原理

我们知道,金属的表面原子活性比其内部原子要高,这主要是由于表面层中的原子的电子云分布不对称所致。从能量的观点讲,就是表层原子具有较高的能量(与体内相比较)。这种较高的能量状态总是趋向于释放能量而回到低能状态——稳定状态的。从电化学的角度讲,就是发生电离反应的倾向性较大。

由热力学理论可知: $F = U - TS$ ^[1]。这里: U 为内能, F 为自由能, S 为熵, T 为绝对温度。可见,任何可使物体内能增加或熵变小(晶格有序化)的方式,均可使系统的自由能升高。就金属工件而言,各种冷加工(磨削、轧制等)及应力紧固等动作,往往会使晶体的点阵发生有序化的变化,即使得原子偏离平衡位置而处于较高的能量状态。从电化学方面讲,电离活性增高了。

电化学理论中的能斯特方程为: $\Delta G = -nF\Delta\varphi_{\text{自身}} = nF\Delta\varphi_{\text{液层}}$ ^[2,3]。这里: ΔG 为物体本身的吉布斯自由能变化量, n 为电离反应中的电子转移数,

F 为法拉第常数, $\Delta\varphi_{\text{自身}}$ 为金属本身的表面电位变化量, $\Delta\varphi_{\text{液层}}$ 为液体内毗邻金属表面处的电位变化量。不难看出,当工件受残余应力作用时,物体本身的自由能增加了($\Delta G \uparrow$),其自身的电位却降低了,(因为: $-\Delta\varphi_{\text{自身}} \uparrow = \Delta\varphi_{\text{自身}} \downarrow$),即电位负移,易发生金属的电离反应: $\text{Me(金属)} \rightarrow \text{M}^{n+} + ne$ 。由于工件浸在腐蚀液中时, M^{n+} 从工件表面转移到了液体中,工件上相对多了(ne)个电子,即电位更负了。从电化学测试角度来讲,盐桥所对的正是工件表面附近液层中的 M^{n+} 富集区,因而所测的液层的电极电位较之未电离前更正了,即 $\Delta\varphi_{\text{液层}}$ 增加了($\Delta\varphi_{\text{液层}} \uparrow$)。

综上所述,当工件表面残余应力 σ_r 较大时,则会导致工件表面自由能升高($\Delta G > 0$),工件自身表面的电位降低($-\Delta\varphi_{\text{自身}} > 0$,即 $\Delta\varphi_{\text{自身}} < 0$)。然而,电化学仪器所测量的工件表面附近液层的电极电位($\Delta E_R = \Delta\varphi_{\text{液层}}$)却显示增加趋势。即 $\Delta\sigma_r \uparrow, \Delta G \uparrow, \Delta\varphi_{\text{自身}} \downarrow, \Delta E_R = \Delta\varphi_{\text{液层}} \uparrow$ 。(这里, $-\Delta\varphi_{\text{自身}} = \Delta\varphi_{\text{液层}}$)。由此,可将残余应力 σ_r 与液层的电极电位 $\Delta E_R (= \Delta\varphi_{\text{液层}})$ 联系起来。

2 实验与测试

本实验测试了40Cr, GCr15, 18CrNiWA 3种材质的残余应力和电极电位之间的变化关系,实验所得的应力松弛曲线是基本一致的,如图1所示。其中,残余应力 σ_r 用MSF-1型X射线应力仪测量,液层的电极电位 E_R 用PZ-35A数字电压表和饱和甘汞电极(S. C. E)测量。

收稿日期:2001-02-19

作者简介:何崇斌(1957-),男,陕西兴平人,西北大学副教授,从事材料分析研究与教学。

不难看出,当工件表面残余应力较大时(这里, $\sigma_r = -35 \text{ kg/mm}^2$, 为压应力), 电极本身的电极电位 $\Delta\varphi_{\text{自身}}$ 较负, 而对应的液层的电极电位 E_R 值却较高 ($E_R = -0.25 \text{ V}$), 阳极的电离活性较大。浸蚀一段时间后, 应力因点蚀而得到松弛, 应力值下降(如 $\sigma_r = -0.7 \text{ kg/mm}^2$), 电极本身的电极电位变得较正, 而对应的液层的电极电位变得更低了 ($E_R = -0.6 \text{ V}$), 电离活性也降低了。图 1 为浸蚀时间 t 与液层的电极电位 E_R 的振荡松弛曲线。这种振荡是由于表面点蚀, 造成局部晶格应力降低时, 整个晶体内的自由能要进行调整 and 恢复。其后, 再点蚀、再调整, 结果形成衰减振荡式的松弛曲线。表 1 为实验测试的数据, 图 2 给出了 σ_r 与 E_R 的对应关系曲线。(σ_r 的测量精度为: $\Delta\sigma_r = \pm 3 \text{ kg/mm}^2$)。

由于电化学测量液层的电极电位的精度较高

表 1 实验测试数据

Tab. 1 The data of testing

$\sigma_r/\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$	-0.7	-6.2	-13	-19	-25	-30	-33	-35
E_R/V	-0.6	-0.55	-0.50	-0.45	-0.40	-0.35	-0.30	-0.25

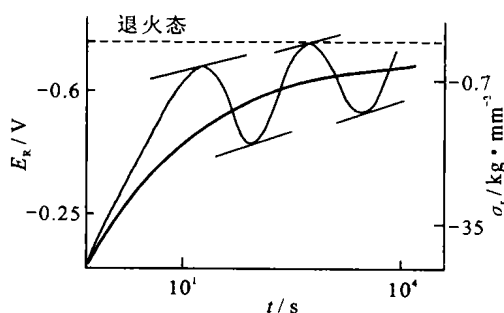


图 1 应力衰减松弛曲线

Fig. 1 The curve of survivals stress loosing

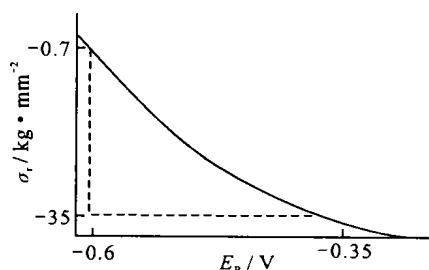


图 2 残余应力与电极电位的关系曲线

Fig. 2 The curve of the relations between survivals stress σ_r and electrode voltage E_R

参考文献:

- [1] 王竹溪. 热力学简程[M]. 北京: 人民教育出版社, 1964.
- [2] 李 荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999.
- [3] 弗鲁姆金 A H. 电极过程动力学[M]. 朱荣昭译. 北京: 科学出版社, 1957.

(编辑 曹大刚)

A study on the relations between survivals stress and electrode voltage

HE Chong-bin

(Department of Electron Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: From the angle of experiments, the corresponding relations between survivals stress and electrode voltage were analyzed and demonstrated in combination with the principle of electrochemistry, some attempts for the deep study of stress corrosion and a new stress measurement method were done.

Key words: survivals stress; electrode voltage; stress loosing