

## 苯并三氮唑对 18-8 钢应力腐蚀开裂的缓蚀作用\*

牛 林 林海潮 曹楚南 宋光铃

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

**摘要** 利用慢应变速率技术 (SSRT), 并结合电化学极化曲线和阻抗实验方法研究了苯并三氮唑 (BTA) 添加剂对 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaCl}$  溶液中应力腐蚀和均匀腐蚀的缓蚀作用. 结果表明, 这种添加剂的缓蚀作用主要是抑制腐蚀的阳极过程而产生的.

**关键词:** 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 应力腐蚀开裂敏感性, 缓蚀作用机理, 吸附, 阳极溶解

有关通过添加缓蚀剂抑制奥氏体不锈钢在酸性氯化物溶液中的应力腐蚀开裂, 已有一些文献报导. Frignani<sup>[1-2]</sup> 等用慢应变速率技术 (SSRT) 和 U 型弯曲试验方法研究了一些含硫、含氮的有机添加剂对 AISI304 不锈钢在 HCl 溶液中应力腐蚀开裂的影响, 发现苯基硫脲、巯基苯并咪唑以及正癸胺 +KI 的混合物能有效地抑制不锈钢的应力腐蚀开裂, 他们认为这些缓蚀剂抑制了不锈钢的阳极溶解过程. Davies 等<sup>[3]</sup> 研究了一些有机缓蚀剂对 304 不锈钢在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$  体系中 SCC 的缓蚀作用, 并比较了慢应变速率试验和恒载荷试验结果的差异. Chen 等<sup>[4]</sup> 认为,  $\text{I}^-$  离子和一些胺的协同效应抑制了阳极和阴极反应, 从而有效地抑制了 321 不锈钢在 NaCl 溶液中的 SCC. 曹楚南等研究了硫脲及其衍生物、伯胺以及季胺盐对 321 不锈钢在酸性氯化物溶液中 SCC 的缓蚀作用, 并提出了缓蚀剂抑制腐蚀过程的阳极反应和阴极反应作用系数的概念. 结果表明, 缓蚀剂抑制阳极反应达两个数量级以上, 可以有效地抑制体系的 SCC<sup>[5]</sup>. 然而, 以上研究大多只采用慢应变速率拉伸技术, 并辅以断口形貌和静态电极的极化曲线分析, 缺乏对材料动态拉伸过程中相关电化学参量的实时监测, 因而具有一定的局限性. 本文利用慢应变速率技术, 并结合电化学极化曲线和阻抗方法, 对 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢在酸性氯化物溶液中的应力腐蚀开裂敏感性以及相关的电化学参数进行了动态实时测量, 研究了苯并三氮唑对该体系应力腐蚀开裂的缓蚀作用.

### 1 实验方法

研究材料为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 其化学成分如表 1 所示.

拉伸试验和动态阻抗测量用光滑圆柱拉伸试样. 先将圆棒型材料进行前期加工, 然后在  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  进行固熔热处理 30 min, 取出水淬. 最后将中间标距部分机械抛光, 加工成形. 试样标距长 20 mm, 标距直径 3.5 mm, 总长 140 mm. 试样两头带有螺纹可与拉伸机夹头相连. 除中间 20 mm 的标距部分外, 其余用聚四氟乙烯封包. 拉伸试验在 HYS-5 型慢应变速率拉伸机上进行. 试样穿

1996-12-09 收到初稿, 1997-03-31 收到修改稿. 联系人: 牛 林. \* 国家自然科学基金及中国科学院“百人计划”资助项目

过可以控制恒温的玻璃拉伸电解池, 拉伸试验控制恒温  $60 \pm 1$  °C, 应变速率  $4.16 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ , 利用  $x-y$  函数记录仪记录应力-应变曲线。

表 1 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的化学组成

Table 1 Chemical compositions of 1Cr18Ni9Ti stainless steel (wt%)

C	Cr	Ni	Mn	Ti	S	P	Si	Mo	Fe
0.06	17.06	9.17	1.28	0.42	0.010	0.034	1.08	0.17	balance

电化学极化曲线和静态阻抗实验材料经过同样的高温固熔和淬火处理。试样用 10 mm 圆柱体的横截面, 其余部分用环氧树脂封包。每次实验前用 800# 水砂纸将工作面磨至镜面光亮, 蒸馏水冲洗再浸入溶液。辅助电极为光亮铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 文中所列电位均相对于 SCE。极化曲线测量用 PAR273 恒电位仪和 M352 电化学测试软件系统采集处理。电化学阻抗实验用 PAR273 恒电位仪、Solartron1250 频响分析仪和 M398 阻抗测试软件系统采集处理。频率范围 65 kHz-10 mHz。交流激励信号 5 mV。静态平面电极的极化曲线和阻抗实验在室温进行。

溶液由分析纯试剂和蒸馏水配制。以  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  为底液 (空白溶液), 添加  $0.005$  或  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的苯并三氮唑 (BTA) 进行对比实验。

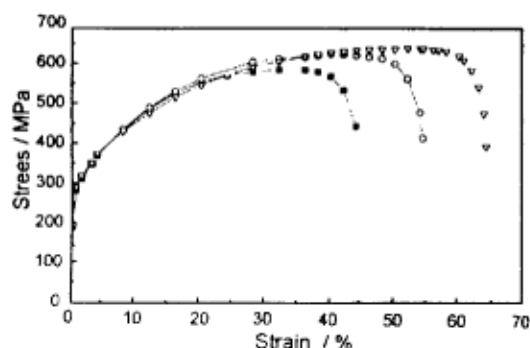


图 1 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在含或不含 BTA 溶液中的应力-应变曲线

Fig.1 Stress-strain curves of 1Cr18Ni9Ti stainless steel in solutions with or without BTA

- ■ -  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ ,
- ○ -  $+0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BTA}$ ,
- ▽ -  $+0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BTA}$

反应阻力大大地高于空白溶液中的反应阻力。这一结果与图 1 所示的由拉伸曲线得到的 SCC 敏感性结果相一致。

分别在空白溶液和添加 BTA 的溶液中用平面电极进行了电化学极化曲线和阻抗测量, 结果见图 5、图 6。对极化曲线进行拟合处理, 得出反映材料电化学行为的一些参数, 见表 2。以上极化曲线和阻抗测量的结果均表明, BTA 的加入使得 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的均匀腐蚀明显减弱, 腐蚀速率降低。

## 2 结果与讨论

### 2.1 拉伸曲线与断口形貌

为了研究苯并三氮唑 (BTA) 对该体系应力腐蚀敏感性的影响, 分别在空白溶液中添加不同浓度的 BTA 进行慢应变速率拉伸。从拉伸曲线结果 (图 1) 可以看出, BTA 的添加使 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的延伸率增加, 应力腐蚀开裂敏感性降低。比较空白溶液和添加 BTA 溶液中断裂的试样, 发现后者表面裂纹明显变得细小。另外, 从试样的微观断口形貌看出, 后者已具有韧性断裂的特征 (图 2)。

### 2.2 电化学阻抗谱与极化曲线

图 3、图 4 为试样在空白溶液和含 BTA 的溶液中动态拉伸过程的阻抗变化情况。结果表明, 随着形变的加剧, 反应阻力明显减小。材料在相同形变程度时, 在含 BTA 溶液中的

### 2.3 讨论

一. 由平面电极的静态极化曲线测量结果(图 5)可以看到, BTA 的添加使腐蚀电位明显正移, 根据腐蚀电位的这一变化特征<sup>[6]</sup>, 说明 BTA 作为缓蚀剂, 主要抑制了 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在酸性氯化物中腐蚀过程的阳极过程.

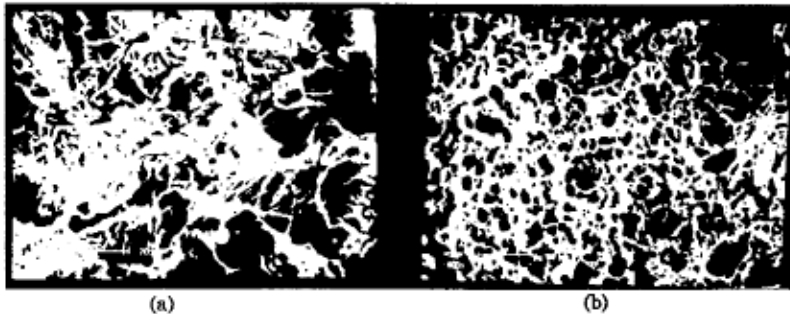


图 2 含或不含 BTA 溶液中 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的断面形貌

Fig.2 Morphology of the fractured surface of 1Cr18Ni9Ti stainless steel in solutions with or without BTA

(a)  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$

(b)  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ BTA}$

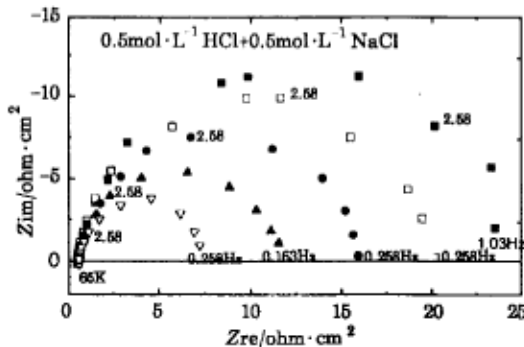


图 3 慢拉伸过程中不同延伸率时 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的电化学阻抗谱

Fig.3 Electrochemical impedance spectroscopy of 1Cr18Ni9Ti stainless steel at different elongations during SSRT

■ 2.99 %, ○ 5.38 %, × 9.96 %, ● 27.88 %, ▽ 41.42 %

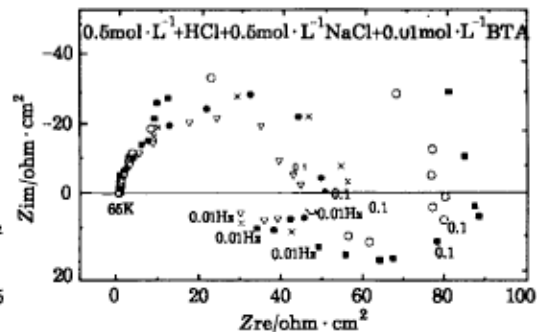


图 4 慢拉伸过程中不同延伸率时 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy of 1Cr18Ni9Ti stainless steel at different elongations during SSRT

■ 5.97 %, ○ 15.93 %, × 31.46 %, ● 41.02 %, ▽ 52.57 %

二. 与静态下的阻抗谱(图 6)相比较, 动态下的阻抗谱(图 4)在第四象限的感抗弧明显而完整. 一个合理的解释是: BTA 对于这种不锈钢在酸性氯化物溶液中的缓蚀作用来自表面活性位置的覆盖效应. 在静态的平面电极情况下, 阻抗谱反映的是整个电极表面的阻抗, 在整个表面上, 活性点的平均密度比之金属开裂的新鲜表面上, 是比较低的. 而在动态拉伸条件下, 由于金属开裂的新鲜表面上的阻抗远低于静态电极表面上的阻抗(可以从图 3 和图 4 上的阻抗值

同图 6 上阻抗值的对比看出), 所以图 3 和图 4 上的阻抗谱反映了金属开裂的新鲜表面上的阻抗特征. 这些曲线表明, 在不加缓蚀剂的空白溶液中, 新鲜表面的阻抗谱是一个时间常数的单容抗弧. 而在加了 BTA 的溶液中则是由一个容抗弧和一个感抗弧组成的具有两个时间常数的阻抗谱, 从而具备缓蚀剂表面活性位置覆盖效应的频谱特征<sup>[8]</sup>. 说明 BTA 优先吸附在金属开裂所形成的新鲜表面上, 抑制这些地方的腐蚀过程. 所以这种缓蚀剂能够有效地抑制金属的应力腐蚀开裂敏感性.

表 2 由极化曲线得出的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters calculated from polarization data				
Solution	$b_a/\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$	$b_c/\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$	$E_{(I=0)}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.5 mol·L <sup>-1</sup> HCl+0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaCl	158.5	100.6	-436.1	72.86
---- +0.01 mol·L <sup>-1</sup> BTA	244.3	118.4	-400.8	9.077

对于这种含两个时间常数的阻抗谱, 根据有关的阻抗理论<sup>[7]</sup>, 可以给出反映该频谱特征的模拟等效电路(图 7). 其中  $R_s$  为溶液电阻,  $C_d$  为双层电容,  $R_t$  为电化学传递电阻, 电阻  $R_1$  和电感  $L$  反映缓蚀剂和腐蚀中间产物在金属表面的吸附行为. 从图 8 可见, 阻抗谱的测量值与模拟值基本吻合, 表明图 7 所示的等效电路能够反映动态拉伸试样在含 BTA 溶液中的阳极溶解和腐蚀抑制行为.

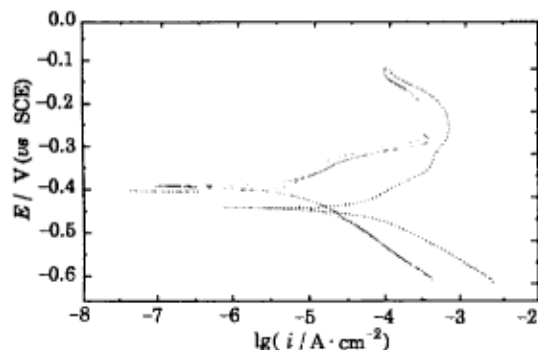


图 5 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在含或不加 BTA 溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of 1Cr18Ni9Ti stainless steel in solutions with or without BTA

--- 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCl+0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl, — +0.005 mol·L<sup>-1</sup> BTA, ..... +0.01 mol·L<sup>-1</sup> BTA

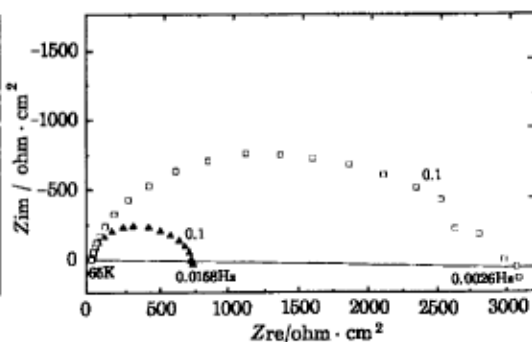


图 6 含或不加 BTA 的溶液中 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的电化学阻抗谱

Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy of 1Cr18Ni9Ti stainless steel in solutions with or without BTA

▲ 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCl+0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl, □ +0.01 mol·L<sup>-1</sup> BTA

三. 文献 [8] 中证明, 无论在什么情况下, 腐蚀电流密度均正比于传递电阻的倒数, 因此可以用传递电阻或反应电阻的倒数来表示金属表面在腐蚀过程中的反应活性. 由这种方法所表示的金属表面反应活性随试样延伸率变化的曲线示于图 9. 可以看到, 金属表面的反应活性近似地随延伸率线性增大. 原因在于金属开裂而形成的新鲜表面上的活性点的数量随延伸率增多. 但同时也注意到, 在加有 BTA 的溶液中所得到的直线的斜率远比在空白溶液中得到的小 [公式 (1)、(2)]. 这也只能用金属开裂所形成的新鲜表面上的活性点形成后绝大部分被吸附的 BTA 所覆盖来解释.

$$A = k_1 E + c_1 \quad (1)$$

$$A = k_2 E + c_2 \quad (2)$$

(式中,  $A$ -反应活性,  $E$ -延伸率,  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ -常数)

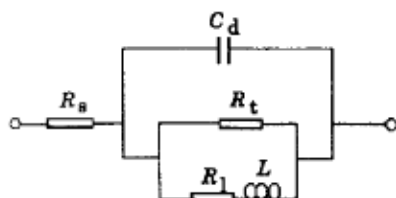


图7 含 BTA 溶液中 1Cr18Ni9Ti 不锈钢动态拉伸过程的模拟等效电路

Fig.7 Simulated equivalent circuit of 1Cr18Ni9Ti stainless steel during SSRT  
( $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ BTA}$ )

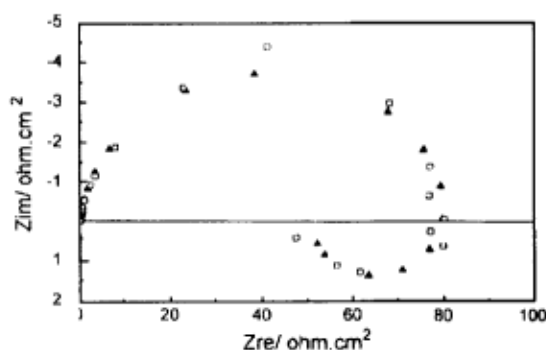


图8 含 BTA 溶液中 1Cr18Ni9Ti 不锈钢动态拉伸过程的阻抗谱及其拟合结果

Fig.8 EIS and fitted curve of 1Cr18Ni9Ti stainless steel during SSRT  
( $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ BTA}$ , Strain: 15.93 %)  
□ measurement,  
▲ simulation

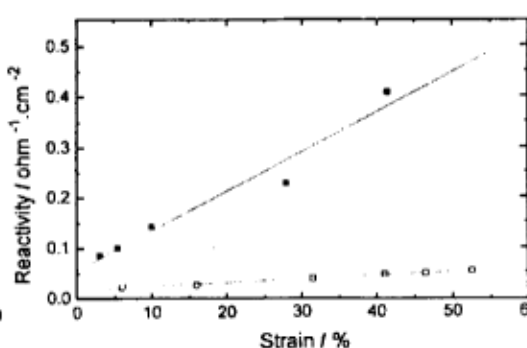


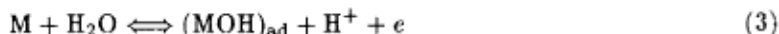
图9 不同溶液中反应活性随延伸率的变化

Fig.9 Dependence of reactivity on strain in solutions with or without BTA  
■  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ ,  
□  $+0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ BTA}$

## 2.4 BTA 的缓蚀机理

酸性氯化物溶液中铁基合金的阳极溶解主要包括以下吸附步骤:

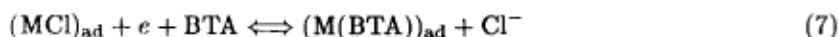
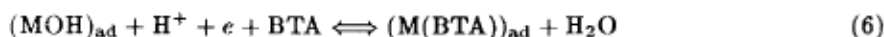
单电子放电吸附络合物的形成:



如果上述溶液中有 BTA 共存, BTA 中 N 原子上的孤对电子会填入金属的空  $d$  轨道, 形成一种化学键合的吸附络合物  $(\text{M}(\text{BTA}))_{\text{ad}}$



同时也会使金属单电子放电腐蚀反应 (3)、(4) 受到抑制, 即金属表面可能发生以下还原 - 竞争吸附反应:



(其中,  $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ )

稳定的金属表面络合物  $(\text{M}(\text{BTA}))_{\text{ad}}$  抑制了腐蚀产物  $(\text{MOH})_{\text{ad}}$  和  $(\text{MCl})_{\text{ad}}$  的形成, 从而起到了缓蚀作用.

### 3 结论

1) 苯并三氮唑 (BTA) 能抑制 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在酸性氯化物溶液中的应力腐蚀开裂敏感性.

2) BTA 对于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在酸性氯化物溶液中腐蚀的缓蚀作用主要是抑制腐蚀的阳极过程, 缓蚀作用来自覆盖金属表面活性位置的效应.

3) 通过慢拉伸过程中的阻抗测量可以监测金属表面的反应活性变化. 结果表明, 拉伸试样的表面活性近似地随延伸率直线增大, 而 BTA 的添加使这种增大明显减缓.

#### 参 考 文 献

- 1 Zucchi F, TrabANELLI G, FrIGNANI A, et al. 5eme Congres Europeen de Corrodion, Paris, 1973. p.217
- 2 FrIGNANI A, TrabANELLI G, Zucchi F. *Corros. Sci.*, 1984, 24:917
- 3 Davies D E, Dennison J P, Odeh A A. 6th ESCI, 1985, p.669
- 4 Chen X Z, Wu S H. 6th ESCI, 1985, p.677
- 5 曹楚南, 杨乾刚, 吕明等. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12:109
- 6 曹楚南. 腐蚀科学与防护技术, 1990, 2:1
- 7 Cao C N. *Electrochimica Acta*, 1990, 35:831
- 8 Cao C N. *Corrosion Science*, 1996, 38:2073

### Inhibitive Action of Benzotriazole for SCC of 18-8 Stainless Steel

Niu Lin Lin Haichao Cao Chu-nan Song Guangling

(Institute of Corrosion and Protection of Metals, State Key Laboratory for Corrosion and Protection, The Academy of Sciences, Shenyang 110015)

**Abstract** The SCC susceptibility of 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}+0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$  solutions and the inhibiting effect of benzotriazole (BTA) for SCC and general corrosion were investigated by slow strain rate technique (SSRT), polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy. The results indicated that the inhibitive action of BTA can be attributed to its adsorption and inhibiting effects on the anodic reaction of metal dissolution due to the blocking of the active sites on metal surface.

**Keywords:** 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel, Stress corrosion cracking susceptibility, Inhibitive action mechanism, Adsorption, Anodic dissolution